

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-098047
(43)Date of publication of application : 10.04.2001

(51)Int.CI.

C08G 18/74
B32B 27/40
C08J 5/18
C08K 5/5415
C08K 7/00
C08L 75/04

(21)Application number : 2000-212546

(71)Applicant : TAKEDA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 13.07.2000

(72)Inventor : UCHIDA TAKASHI
TAWA TSUTOMU
SHIRAKI HIROYUKI

(30)Priority

Priority number : 11211966 Priority date : 27.07.1999 Priority country : JP

(54) GAS BARRIER POLYURETHANE RESIN AND GAS BARRIER FILM CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide polyurethane resins having extremely good gas barrier properties against water vapor, oxygen, aroma components or the like, and films containing the same.

SOLUTION: A diisocyanate component of an aromatic diisocyanate and the like is reacted with a diol component of a 2-8C alkylene glycol and the like to prepare a polyurethane resin having a sum of the concentrations of urethane groups and urea groups of not less than 15 wt.%. The repeating constituting units of the polyurethane resin may contain constituting units of an aromatic or alicyclic compound. The polyurethane resin may be filmed into either a gas barrier film or a gas barrier composite film having a substrate film layer and a layer containing at least the polyurethane resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Gas barrier property polyurethane resin whose sum total of urethane group concentration and urea radical concentration is 15 % of the weight or more.

[Claim 2] Gas barrier property polyurethane resin according to claim 1 whose oxygen transmittance is below 50 ml/m² and atm-day in the thickness of 25 micrometers.

[Claim 3] Gas barrier property polyurethane resin according to claim 1 whose ratios of the oxygen transmittance in 50%RH and the oxygen transmittance in 90%RH are the former / latter = 1 / 1 – 1/2.

[Claim 4] Gas barrier property polyurethane resin according to claim 1 with which the repeat configuration unit of polyurethane resin includes a hydrocarbon ring unit.

[Claim 5] Gas barrier property polyurethane resin according to claim 1 with which the diisocyanate component of polyurethane resin was chosen from aromatic series, aroma aliphatic series, and alicycle group diisocyanate and with which it consists of kinds at least, and the diol component consists of two to C8 alkylene glycol at least.

[Claim 6] Gas barrier property polyurethane resin according to claim 1 with which the diisocyanate component of polyurethane resin was chosen from xylylene diisocyanate and hydrogenation xylylene diisocyanate and which consists of kinds at least.

[Claim 7] Gas barrier property polyurethane resin of the hydrocarbon ring unit in the repeat configuration unit of polyurethane resin according to claim 4 which is 10 – 70 % of the weight comparatively.

[Claim 8] The resin constituent which was chosen from polyurethane resin according to claim 1, and a silane coupling agent and a stratified inorganic compound and which contains a kind at least.

[Claim 9] The resin constituent according to claim 8 whose rate of a stratified inorganic compound the rate of a silane coupling agent is 0.1 – 30 weight section to the polyurethane resin 100 weight section, and is 0.1 – 50 weight section to the polyurethane resin 100 weight section.

[Claim 10] The gas barrier property polyurethane resin constituent according to claim 8 whose gestalt of polyurethane resin is a water dispersing element.

[Claim 11] The resin constituent according to claim 8 whose stratified inorganic compound is water bloating tendency.

[Claim 12] The gas barrier property film which film-ized polyurethane resin according to claim 1 at least.

[Claim 13] The gas barrier property complex film which has a base material film layer and the layer which contains polyurethane resin according to claim 1 at least.

[Claim 14] The gas barrier property complex film according to claim 13 with which the minerals layer is formed in one [at least] field of a base material film.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is useful as the film excellent in the gas barrier property to a steam, oxygen, or an aroma component, a sheet, and a molding material, and relates to the gas barrier property film using gas barrier property polyurethane resin and it excellent in the adhesion to a base material film.

[0002]

[Description of the Prior Art] The gas barrier property film and the packing material using it are already known well. As an ingredient which has the most excellent oxygen gas barrier property, although there is aluminium foil, if, and pinhole strength is weak and removes a special application, it cannot be used, but almost is used as an interlayer of a laminate film. Although the gas barrier property of this laminate film is very excellent, since it is opaque, there are faults, like that contents cannot be seen and it is difficult to judge whether it heat sealed certainly.

[0003] Moreover, as an oxygen gas barrier property film, the film and coating film of a polyvinylidene chloride or a vinylidene-chloride copolymer (only henceforth PVDC) are known well. Especially the coating film of PVDC is known as a laminated film with the high barrier property of oxygen gas and a steam. Since PVDC does not almost have hygroscopicity and it has gas barrier property good also under high humidity, the base material film for various coatings which are not related to moisture vapor transmission is used. For example, films, such as biaxial-stretching polypropylene, biaxial-stretching nylon, biaxial-stretching polyethylene terephthalate, and a cellophane film, are used. And taking advantage of gas barrier property, the laminated film does not ask desiccation and a hydrated compound, but is used for the package of various food. Although these wrapping is discarded as domestic wastes from a home after it is used, PVDC produces harmful gas by combustion and has also become the cause of generating a strong carcinogenic organochlorine compound by incineration at low temperature further. Shift to other ingredients [this] is desired strongly. However, the present condition is that the material which replaces PVDC from the engine performance or a cost side has not appeared yet.

[0004] For example, the polyvinyl alcohol (PVA) system film is also well known as an oxygen gas barrier property film. Although a PVA film is a film which has the oxygen gas barrier property which was very excellent in the condition with little moisture absorption, if hygroscopicity is large and relative humidity exceeds 70%, oxygen gas barrier property gets worse rapidly, and is considered to be scarce by practicality. In order to improve the hygroscopicity of PVA, copolymerization is carried out to ethylene, consider as an ethylene-vinylalcohol copolymer (EVOH), the polycondensation of the alkoxy silane is carried out to PVA with a sol-gel method, or the approach of denaturalizing and deck-watertight-luminaire-izing some of (JP,4-345841,A) and alcohol of PVA is examined. However, it has not resulted in the engine performance with which are satisfied of the resin obtained by which approach.

[0005] moreover, that the polyamide film which aliphatic series dicarboxylic acid and 4,4'-methylenebis (phenyl isocyanate) are made to react, and is obtained shows the outstanding gas barrier property and thermal resistance (JP,1-252631,A) and gas barrier coating containing poly allyl alcohol — service water — although it is also proposed that the multilayer-structure object

which carried out coat formation of sex dispersion liquid and it shows the outstanding gas barrier property and transparency (JP,10-140072,A), set to the gas barrier property and the water resisting property under high humidity It has not resulted in the fully satisfied engine performance.

[0006] Furthermore, the film which has advanced oxygen gas barrier property is also produced by the vacuum evaporationo to the film of inorganic oxides, such as oxidation silicon (JP,53-12953,B) and an aluminum oxide (JP,62-179935,A). In order to use approaches, such as a physical vapor deposition and chemical vacuum deposition, for the film of this inorganic oxide system, it is applied only to the base material which endurance was required of the base material film itself, and was restricted to it. Moreover, there is also a case which flexibility is low since it is an inorganic oxide, and it is easy to produce a crack etc. at the time of the fabricating of a film, and produces the fall of gas barrier property.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the very high polyurethane resin of gas barrier property to a steam, oxygen, or an aroma component, and the film containing this polyurethane resin.

[0008] Especially other purposes of this invention are to provide the bottom of high humidity with the very good polyurethane resin of gas barrier property, and the film containing this polyurethane resin.

[0009] The purpose of further others of this invention is to offer the polyurethane resin which does not have fear of environmental pollution and is excellent also in a water resisting property and the adhesion to a base material film, and the film containing this polyurethane resin.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to solve said technical problem, as a result of inquiring wholeheartedly, by using the polyurethane resin which has specific urethane group concentration and urea radical concentration, this invention persons do not have fear of environmental pollution, and completed a header and this invention for the very good film material of gas barrier property being obtained.

[0011] That is, the sum total of urethane group concentration and urea radical concentration of the gas barrier property polyurethane resin of this invention is 15 % of the weight or more. Said polyurethane resin has high gas barrier property, for example, the oxygen transmittance of polyurethane resin is below 50 ml/m² and atm-day in the thickness of 25 micrometers.

Moreover, said polyurethane resin has a small humidity dependency, and the ratios of the oxygen transmittance in 50%RH and the oxygen transmittance in 90%RH are about the former / latter =1 / one to 1/2. The repeat configuration unit of polyurethane resin may include the unit of hydrocarbon rings (ring originating in aromatic series or an alicyclic compound etc.).

[0012] Such polyurethane resin can be prepared using two to C8 alkylene glycol etc. as a diol component using aromatic series, aliphatic series, aroma aliphatic series, or alicycle group diisocyanate as a diisocyanate component. Xylylene diisocyanate, hydrogenation xylylene diisocyanate, etc. are mentioned as a diisocyanate component. The rate of said hydrocarbon ring in the repeat configuration unit of polyurethane resin is about 10 – 70 % of the weight. A silane coupling agent, a stratified inorganic compound, etc. may be blended with gas barrier property polyurethane resin. The gestalt of a gas barrier property polyurethane resin constituent may be for example, an aquosity dispersing element. Furthermore, a stratified inorganic compound may be a stratified inorganic compound of water bloating tendency.

[0013] Moreover, the gas barrier property film which consisted of resin layers containing said polyurethane resin is also contained in this invention. This film may be a monolayer film, for example, the gas barrier property film which film-ized said polyurethane resin at least, and may be a gas barrier property complex film which has a base material film layer and the layer which contains said polyurethane resin at least. The minerals layer may be formed in one [at least] field of a base material film in said complex film.

[0014]

[Embodiment of the Invention] The polyurethane resin of this invention is obtained at the urethane-ized reaction of a diisocyanate component and a diol component (the need is accepted

and they are a diol component and a diamine component).

[0015] Aromatic series diisocyanate, aroma aliphatic series diisocyanate, alicycle group diisocyanate, aliphatic series diisocyanate, etc. are contained in a [diisocyanate component] diisocyanate component.

[0016] As aromatic series diisocyanate, m- or p-phenylene diisocyanate or its mixture, 4, and 4'-diphenyl diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate (NDI), 4, and 4'-, 2, and 4'- or 2, and 2'-diphenylmethane diisocyanate or its mixture (MDI), 2, and 4- or 2, and 6-tolylene diisocyanate or its mixture (TDI), 4, and 4'-toluidine diisocyanate (TODI), 4-4'-diphenyletherdiisocyanate, etc. can be illustrated, for example.

[0017] As aroma aliphatic series diisocyanate, 1 and 3- or 1, and 4-xylylene diisocyanate or its mixture (XDI), 1, and 3- or 1, and 4-tetramethyl xylylene diisocyanate or its mixture (TMXDI), omega, and omega'-diisocyanate -1, 4-diethylbenzene, etc. can be illustrated, for example.

[0018] As alicycle group diisocyanate, for example 1, 3-cyclopentene diisocyanate, 1, 4-cyclohexane diisocyanate, 1, 3-cyclohexane diisocyanate, 3-isocyanate methyl - 3, 5, and 5-trimethyl cyclohexyl isocyanate (isophorone diisocyanate; IPDI), 4 and 4'-, 2, and 4'- or 2, and 2'-dicyclohexylmethane diisocyanate or its mixture (hydrogenation MDI), Methyl -2, 4-cyclohexane diisocyanate, methyl -2, 6-cyclohexane diisocyanate, 1, and 3- or 1, and 4-screw (isocyanate methyl) cyclohexane or its mixture (hydrogenation XDI) can be illustrated.

[0019] As aliphatic series diisocyanate, trimethylene diisocyanate, tetramethylene di-isocyanate, hexamethylene di-isocyanate (HDI), pentamethylene diisocyanate, 1, 2-propylene diisocyanate, 1, 2, -, 2, 3- or 1, 3-butylene diisocyanate, 2 and 4, 4- or 2 and 2, 4-trimethyl-hexamethylene-di-isocyanate, 2, and 6-diisocyanate methyl KAPUETO etc. can be illustrated, for example.

[0020] IPDI, Hydrogenation XDI, Hydrogenation MDI, etc. are desirable, and HDI etc. is TDI, MDI, NDI, etc. are desirable and desirable [as aromatic series diisocyanate, / as aroma aliphatic series diisocyanate, / XDI, TMXDI, etc. are desirable, and / as alicycle group diisocyanate /, for example] among these diisocyanate components as aliphatic series diisocyanate, for example. the aromatic series diisocyanate (TDI, MDI, NDI, etc.) from a viewpoint of gas barrier property, aroma aliphatic series diisocyanate (XDI, TMXDI, etc.), and alicycle group diisocyanate (IPDI, Hydrogenation XDI, hydrogenation MDI, etc.) — aromatic series diisocyanate (MDI etc.), aroma aliphatic series diisocyanate (XDI etc.), and alicycle group diisocyanate (hydrogenation XDI etc.) are desirable especially. Furthermore, in the diisocyanate component which has a substituent to a ring, it is desirable that it is more desirable for the side chain of a ring or alicycle to be a short chain (for example, C1-3 alkyl group), and a diisocyanate component has symmetric property structurally.

[0021] These diisocyanate components are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. Furthermore, the poly isocyanate of three or more organic functions can also be used together if needed.

[0022] Diol broad from the diol of low molecular weight to oligomer is contained in a [diol component] diol component. for example, two to C12 alkylene glycol (for example, ethylene glycol —) 1 and 3- or 1, 2-propylene glycol, 1, 4, -, 1, 3- or 1, 2-butanediol, 1,5-pantanediol, 3-methyl-1,5-pantanediol, 2, 4-diethyl-1,5-pantanediol, 2,2,4-trimethylpentane -1, 3-diol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, 1, and 5- or 1, 7-heptane diol, 1, 8-octanediol, 1, 9-nonane diol, 1, 10-Deccan diol, 1 and 11-undecane diol, 1, 12-dodecane diol, etc., Polyether diols, such as two to polyoxy C4 alkylene glycol for example, a diethylene glycol, triethylene glycol, and tetraethylene glycol — A pentaethylene glycol, hexa ethylene glycol, hepta-ethylene glycol, Dipropylene glycol, tripropylene glycol, a tetrapropylene glycol, PENTA propylene glycol, hexa propylene glycol, hepta-propylene glycol, a jib — a CHIREN glycol, a TORIBUCHIREN glycol, a tetra-butylene glycol, etc. aromatic series diol (for example, bisphenol A and bis-hydroxyethyl terephthalate —) Catechol, resorcinol, hydroquinone, 1, and 3- or 1, and 4-xylylene diol or its mixture, alicycle group diol (for example, hydrogenation bisphenol A and hydrogenation xylylene diol —) cyclohexane diol, cyclohexane dimethanol, etc. — etc. — a low-molecular-weight diol component — polyester diol (for example, the addition reaction object of said low-molecular-weight diol and lactone —) The resultant of said low-molecular-weight diol and dicarboxylic acid etc. can illustrate polycarbonate diols (for example, resultant of said low-molecular-weight diol

and short chain dialkyl carbonate etc.) etc.

[0023] the molecular weight of a diol component — usually — 50–600 — desirable — 50–300 — it is 60 to about 200 still more preferably.

[0024] Among these diol components, usually from a viewpoint of gas barrier property Two to C8 diol for example, ethylene glycol, propylene glycol, and butanediol — Pentanediol, hexandiol, heptane diol, octanediol, A diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, dipropylene glycol etc. — etc. — a low-molecular-weight diol component — desirable — two to C6 diol (especially) Ethylene glycol, 1, and 2– or 1, 3-propylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 3-methyl-1,5-pantanediol, a diethylene glycol, triethylene glycol, dipropylene glycol, etc. are used.

[0025] These diol components are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. Furthermore, the polyol component of three or more organic functions can also be used together if needed.

[0026] A diamine component can be used as a chain expanding agent or a cross linking agent if needed [[diamine component]]. As diamine, for example A hydrazine, aliphatic series diamine for example, ethylenediamine, trimethylene diamine, and a tetramethylenediamine — Pentamethylene diamine, a hexamethylenediamine, 2 and 2, a 4-trimethyl hexamethylenediamine, A 2, 4, and 4-trimethyl hexamethylenediamine, octamethylene diamine, etc., aromatic amines (for example, m- or p-phenylene diamine, 1, and 3– or 1, and 4-xylylene diamine or its mixture etc.) and alicycle group diamine [— for example Hydrogenation xylylene diamine, screw (4-amino cyclohexyl) methane, The diamine which], such as isophorone diamine and screw (4-amino-3-methylcyclohexyl) methane, is mentioned, in addition has hydroxyl groups, such as 2-hydrazino ethanol and 2-[(2-aminoethyl) amino] ethanol, is mentioned.

[0027] from a viewpoint of the gas barrier property among these diamine components — usually — a with a carbon number of eight or less low-molecular-weight diamine component — with a carbon number of six or less diamines, such as a hydrazine, ethylenediamine, a tetramethylenediamine, pentamethylene diamine, a hexamethylenediamine, 2-hydrazino ethanol, and 2-[(2-aminoethyl) amino] ethanol, especially — are used preferably.

[0028] These diamine components are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. Furthermore, the polyamine component of three or more organic functions can also be used together if needed.

[0029] The usual approach of performing at an urethane-ized reaction in an organic solvent can be used for manufacture of the [manufacture approach] polyurethane resin. If it is a solvent inactive for a reaction as an organic solvent, it will not be limited especially, for example, ether (a tetrahydrofuran, dioxane, etc.), ketones, aromatic hydrocarbon (an acetone, methyl ethyl ketone, etc.), nitril (toluene, xylene, etc.), carbonates (acetonitrile etc.), amides (dimethyl carbonate, diethyl carbonate, etc.) (dimethylformamide, dimethylacetamide, etc.), and sulfoxides (dimethyl sulfoxide etc.) will be mentioned. These organic solvents are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. As an organic solvent, the solvent which polyurethane resin dissolves is usually used. Moreover, at an urethane-ized reaction, urethane-ized catalysts, such as an amine system catalyst, a tin system catalyst, and a lead system catalyst, may be used if needed.

[0030] 0.7–1.3 mols of rates of a diisocyanate component and a diol component (when a diamine component is used, it is the sum total of a diol component and a diamine component) can be preferably chosen from the range of about 0.85–1.15 mols still more preferably to one mol of diisocyanate 0.5–1.5 mols (a diol component and diamine component) of diol components.

[0031] Polyurethane resin may be the gestalt of said organic solvent solution and a water solution, and may be the gestalt of the aquosity dispersing element of polyurethane resin. An aquosity dispersing element can be prepared by carrying out emulsification distribution of the polyurethane prepolymer, and carrying out chain expanding by chain expanding agents, such as a diamine component.
[0032] When the polyurethane prepolymer does not have the hydrophilic radical, an aquosity dispersing element can be prepared by making a polyurethane prepolymer emulsify with an emulsifier and usually carrying out chain expanding by the chain expanding agent.

[0033] As an emulsifier, for example Polyvinyl alcohol, a cellulosic Protective colloid of water

soluble polymer molds, such as for example, (a carboxymethyl cellulose etc. and gelatin), and a dextrin; The polyoxyethylene C8-20 alkylphenyl ether, such as the polyoxyethylene nonylphenyl ether, The Nonion system surfactants, such as a polyoxyethylene-oxypropylene block copolymer; C8-20 alkyl-sulfuric-acid alkali-metal salts, such as sodium lauryl sulfate, Anion system surfactants, such as C8-20 alkylbenzene-sulfonic-acid alkali-metal salts, such as sodium dodecylbenzenesulfonate, etc. are mentioned.

[0034] the amount of the emulsifier used — solid content conversion — it is — the polyurethane prepolymer 100 weight section — receiving — 0.1 — 20 weight section (for example, 1 — 20 weight section) — desirable — 1 — 15 weight section — it is 3 — 10 weight section extent still more preferably.

[0035] When a polyurethane prepolymer has a hydrophilic radical, it is made to react with an isocyanate compound, using a hydrophilic compound as a part of diol component [at least] (or diamine component), a hydrophilic radical is introduced into a polyurethane prepolymer, this polyurethane prepolymer is distributed underwater, and an aquosity dispersing element can be prepared by carrying out chain expanding using chain expanding agents, such as a diamine component. As a hydrophilic radical, ionicity dissociable groups (for example, a carboxyl group, a sulfonic group, a sulfonate radical, a carver moil sulfonate radical, the 4th class amino group, or quaternary ammonium salt etc.), the Nonion nature machine (for example, [polyoxyalkylene groups (for example, polyoxyethylene radical etc.), an epoxy group], etc.), etc. can be illustrated. the anionic radical (a carboxyl group, a sulfonic group, a sulfonate radical, carver moil sulfonate radical) among these hydrophilic radicals, and the Nonion nature machine (polyoxyethylene radical) — especially an anionic radical (a carboxyl group, sulfonic group) is desirable. Moreover, in order to dissolve or distribute the prepolymer which introduced anionic hydrophilic radicals, such as a carboxyl group and a sulfonic group, after a neutralizer neutralizes an anionic radical, it is desirable to carry out chain expanding.

[0036] A hydrophilic compound has the reactant radical and hydrophilic radical to an isocyanate radical in intramolecular. Hydroxyl, the amino group, a sulphydryl group, etc. can be illustrated as a reactant radical to an isocyanate radical. As a hydrophilic compound, for example A dihydroxy carboxylic acid for example, 2 and 2-dimethylol-propionic-acid, 2, and 2-dimethylol butanoic acid — Dihydroxy C2-10 carboxylic acids, such as 2 and 2-dimethylol valeric acid, Dihydroxy C4-10 multiple-valued carboxylic acids, such as a dioxy maleic acid, Dihydroxy aromatic carboxylic acid, such as 2 and 6-dihydroxybenzoic acid, etc., A diamino carboxylic acid (for example, diamino aromatic carboxylic acid, such as 3 and 4-diamino benzoic acid etc.), an acid anhydride (for example, a maleic anhydride, phthalic anhydride, and a succinic anhydride —) the compound (dihydroxy compounds, such as diol, —) which has a reactant radical to trimellitic anhydride, pyromellitic dianhydride, etc. and an isocyanate radical Oligo ester polyol obtained by copolymerizing the compound which has carboxyl groups, such as a resultant with diamine etc., or the compound which has these carboxyl groups; An oxy-sulfonic acid For example, (2-oxy-ethane sulfonic acid, phenolsulfonic acid), etc., A sulfo carboxylic acid (for example, sulfobenzoic acid, a sulfo succinic acid, 5-sulfoisophthalate, etc.), an amino-group content sulfonic acid (for example, a sulfanilic acid, 1, the 3-phenylenediamine -4, and 6-disulfonic acid —) The compound which has sulfonic groups, such as 2 and 4-diaminotoluene-5-sulfonic-acid Hitoshi, Or oligo ester polyol obtained by copolymerizing the compound which has these sulfonic groups; The polyoxy C2-4 alkylene compound containing the reactant radical to an isocyanate radical (For example, containing an ethylene oxide unit 30% of the weight or more with a number average molecular weight of about 300 to 10,000 compound etc.) Or the oligo ester ether polyol obtained by copolymerizing these polyoxyalkylene compounds can be illustrated. These hydrophilic compounds are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0037] the rate of a hydrophilic compound — a diol component and/or 1-100-mol% of a diamine component — desirable — 5-70-mol % (for example, 5-50-mol %) — it can choose from the range of about 10-40 mol % still more preferably.

[0038] When it can choose as a neutralizer according to the class of hydrophilic radical and a hydrophilic radical is an anionic radical, an inorganic base (for example, alkali-metal hydroxides,

such as a sodium hydroxide and a potassium hydroxide, —) Alkaline-earth-metal hydroxides, such as a calcium hydroxide and a magnesium hydroxide, Alkali-metal hydrogencarbonates, such as alkali-metal carbonates, such as a sodium carbonate and potassium carbonate, and a sodium hydrogencarbonate, Ammonia etc. can illustrate organic bases (monochrome, such as monochrome, such as a trimethylamine and triethylamine, JI or one to Tori C4 alkylamine, monoethanolamine, diethanolamine, and triethanolamine, JI, or one to Tori C4 alkanolamine) etc. These neutralizers are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0039] As for the aquosity dispersing element of polyurethane resin, from viewpoints, such as gas barrier property and a water resisting property, it is desirable that it is soap free mold resin (for example, water dispersing element which distributed the prepolymer into which said hydrophilic radical was introduced, and was obtained by carrying out chain expanding) which does not contain the surfactant of isolation.

[0040] As a solvent of an aquosity dispersing element, you may be the mixed solvent of not only a water independent but water, and a water-soluble solvent (for example, ketones, such as one to C4 alcohol, such as a methanol, ethanol, and isopropanol, and an acetone, and cellosolves etc.). In addition, in preparation of an aquosity dispersing element, an organic solvent can be permuted by water with the solvent substitution method of common use, for example, the approach of making distill off an organic solvent and permuting by water etc.

[0041] The sum total of urethane group concentration and urea radical concentration of the polyurethane resin of [property of polyurethane resin] (urethane group concentration and urea radical concentration) this invention is 35 – 60-% of the weight (especially 35 – 55 % of the weight) extent still more preferably 20% of the weight or more (for example, 30 – 60 % of the weight) 15% of the weight or more (for example, 20 – 60 % of the weight). By carrying out the sum total of urethane group concentration and urea radical concentration to 15% of the weight or more, the cohesive force of resin can be heightened and good gas barrier property can be demonstrated.

[0042] In addition, urethane group concentration and urea radical concentration are the values which broke the molecular weight (59g/(Eq)) of a urethane group, or the molecular weight (58g/(Eq)) of a urea radical by molecular weight of repeat configuration unit structure.

[0043] (Oxygen transmittance) Below 50 ml/m² and atm-day, the oxygen transmittance of polyurethane resin is 0.1 – 10 ml/m² and atm-day extent, and gas barrier property is [in / the thickness of 25 micrometers] preferably high [transmittance] still more preferably below 20 ml/m² and atm-day. moreover, the ratio of oxygen transmittance [in / the polyurethane resin of this invention has a small humidity dependency, and /50%RH], and the oxygen transmittance in 90%RH — the former / latter =1 / 1 – 1/2 — desirable — 1 / 1 – 1/1.5 — it is about 1 / one to 1/1.25 still more preferably. Therefore, it is seldom influenced by humidity but the gas barrier property which was excellent under high humidity is shown.

[0044] (Structure) As for the repeat configuration unit of polyurethane resin, it may be desirable to include the unit of aromatic series or a non-aromatic hydrocarbon ring, for example, aromatic series, and the configuration unit of an alicyclic compound, and although these aromatic series or alicyclic compounds are the diisocyanate component origins, you may usually be the diol component origin. The rate of the hydrocarbon ring unit in the repeat unit of polyurethane resin is about 20 – 60 % of the weight still more preferably 15 to 65% of the weight preferably ten to 70% of the weight.

[0045] the repeat unit which polyurethane resin becomes from diisocyanate components (especially aromatic series diisocyanate etc.) and diol components (especially two to C8 alkylene glycol etc.) — all the inside of a configuration unit — more than 30 mol %— desirable — more than 50 mol %— further — desirable — more than 70 mol %— containing is appropriate. In addition, aromatic series diols (or diamine), such as xylylene diol (or diamine), are used as a diol component (or diol and a diamine component) also in this case, and as a diisocyanate component, if low-molecular-weight diisocyanate, such as HDI, is used, the same effectiveness will be acquired.

[0046] A hydroxyl group, an isocyanate radical, or whichever is sufficient as the end of polyurethane resin. In the case of a hydroxyl group, it is suitable as a thermoplastic molding

material, and in the case of an isocyanate radical, adhesion improves and the postcure by moisture is also expectable in the case of coating to a base material film.

[0047] (Average molecular weight) the number average molecular weight of polyurethane resin — 800—1,000,000 — desirable — 800—200,000 — it can choose from about 800 to 100,000 range still more preferably. Sufficient reinforcement is obtained when it is used as moldings, such as a film, by making molecular weight or more into 800. Moreover, when coating a base material film etc., cohesive force is given to polyurethane resin itself and membrane formation becomes easy. When molecular weight carries out to 1,000,000 or less on the other hand, the resin viscosity of polyurethane is low stopped also in a solvent, and coating and laminating workability are good.

[0048] (Crystallinity) The polyurethane resin which has high crystallinity is excellent in gas barrier property. Moreover, 100 degrees C or more (for example, about 100—200 degrees C) of 110 degrees C or more (for example, about 110—180 degrees C) of glass transition points of polyurethane resin are 120 degrees C or more (for example, about 120—150 degrees C) still more preferably preferably. By making a glass transition point into 100 degrees C or more, gas barrier property is improvable.

[0049] [Arbitration component]

(Thermoplastics) In polyurethane resin, thermoplastics may be blended in the range in which gas barrier property is not spoiled. As thermoplastics, polyolefine system resin (for example, polyethylene, polypropylene, polybutene, the poly methyl pentene, etc.), polyester system resin (for example, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, etc.), polyamide system resin (for example, nylon 6, Nylon 12, Nylon 66, polymetaxylylene adipamide, etc.), vinyl system resin (for example, polystyrene, a polyvinyl chloride, polymethylmethacrylate, etc.), polycarbonate system resin (for example, the bisphenol A mold polycarbonate etc.), etc. can be illustrated, for example. Furthermore, as long as the polyurethane resin of this invention is required, it may be used together with gas barrier property resin, for example, PVDC, polyvinyl alcohol, an ethylene-vinylalcohol copolymer, etc.

[0050] (Additive) Various kinds of additives may be blended with polyurethane resin in the range which does not spoil gas barrier property if needed. As an additive, a silane coupling agent, a stratified inorganic compound, a stabilizer, plasticizers (an anti-oxidant, a thermostabilizer, ultraviolet ray absorbent, etc.), an antistatic agent, lubricant, an antiblocking agent, a coloring agent, a filler, a crystalline-nucleus agent, etc. can be illustrated, for example.

[0051] Especially the silane coupling agent is effective in improving the adhesion of the gas barrier property polyurethane resin to a base material. As a silane coupling agent, a hydrolysis nature alkoxy silane compound, for example, halogen content alkoxy silane (2-chloro ethyl trimethoxysilane —) 2-chloro ethyltriethoxysilane, 3-chloropropyltrimethoxysilane, One to chloro C2—4 ARUKIRUTORI C4 alkoxy silane, such as 3-chloropropyl triethoxysilane etc., The alkoxy silane [2-glycidyloxy ethyl trimethoxysilane which has an epoxy group, 2-glycidyloxy ethyltriethoxysilane, 3-glycidyloxypropyl trimethoxysilane, One to glycidyloxy C2—4 ARUKIRUTORI C4 alkoxy silane, such as 3-glycidyloxy propyl triethoxysilane, One to glycidyl OKISHIJI C2—4 ARUKIRUJI C4 alkoxy silane, such as 3-glycidyloxy propylmethyl dimethoxysilane and 3-glycidyloxy propylmethyl diethoxysilane, 2-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyl trimethoxysilane, 2-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltriethoxysilane,], such as one to C(epoxy cycloalkyl)2—4 ARUKIRUTORI C4 alkoxy silane, such as 3-(3, 4-epoxycyclohexyl) propyltrimethoxysilane, The alkoxy silane [2-aminoethyl trimethoxysilane which has an amino group, One to amino C2—4 ARUKIRUTORI C4 alkoxy silane, such as 3-aminopropyl trimethoxysilane and 3-aminopropyl triethoxysilane, One to AMINOJI C2—4 ARUKIRUJI C4 alkoxy silane, such as 3-aminopropyl methyl dimethoxysilane and 3-aminopropyl methyldiethoxysilane, 2-[N-(2-aminoethyl) amino] ethyl trimethoxysilane, 3-[N-(2-aminoethyl) amino] propyltrimethoxysilane, Amino (two to 2-amino C4 alkyl) C2—4 ARUKIRUTORI C1—4 alkoxy silane, such as 3-[N-(2-aminoethyl) amino] propyl triethoxysilane, 3-[N-(2-aminoethyl) amino] propylmethyl dimethoxysilane,], such as AMINOJI (two to amino C4 alkyl) C2—4 ARUKIRUJI C1—4 alkoxy silane, such as 3-[N-(2-aminoethyl) amino] propylmethyl diethoxysilane, the alkoxy silane (2-mercaptop ethyl trimethoxysilane —) which has a sulphydryl group One to mercapto C2—4 ARUKIRUTORI C4 alkoxy silane, such as 3-mercaptop propyltrimethoxysilane and 3-mercaptop propyl triethoxysilane,

One to mel KAPUTOJI C2-4 ARUKIRUJI C4 alkoxy silane, such as 3-mercaptopropylmethyl dimethoxysilane and 3-mercaptopropylmethyl diethoxysilane etc., The alkoxy silane which has a vinyl group (one to BINIRUTORI C4 alkoxy silane, such as vinyltrimetoxysilane and vinyltriethoxysilane etc.), The alkoxy silane [2-(meta) acryloxyethyl trimethoxysilane which has an ethylene nature unsaturated bond radical, 2-(meta) acryloxyethyl triethoxysilane, 3-(meta) acryloxypropyltrimethoxysilane, One to acryloxy (meta) C2-4 ARUKIRUTORI C4 alkoxy silane, such as 3-(meta) acryloxypropyltriethoxysilane, one to AKURIROKISHIJI (meta) C2-4 ARUKIRUJI C4 alkoxy silane, such as 3-(meta)acryloxypropylmethyldimethoxysilane and 3-(meta) acryloxypropylmethyldiethoxysilane, etc. — etc. — it can illustrate. These silane coupling agents are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0052] The rate of a silane coupling agent is 1 - 10 weight section extent preferably [it is desirable and] to 0.5 - 20 weight section and a pan to the polyurethane resin 100 weight section below 30 weight sections (for example, 0.1 - 30 weight section).

[0053] Moreover, the stratified inorganic compound is effective in raising gas barrier property further. By using for a solvent the stratified inorganic compound swollen with the solvent in the polyurethane resin dissolved or distributed, polyurethane resin invades or permeates between the layers of the swollen inorganic compound, and gas barrier property is raised. Therefore, when moisture powder resin is used as gas barrier property polyurethane resin, it is desirable as a stratified inorganic compound to use the stratified inorganic compound of water bloating tendency.

[0054] As a stratified inorganic compound, the water silicate (a montmorillonite, beidellite, nontronite, saponite, hectorite, a saconite, SUCHIBUN site, etc.) of water bloating tendency, for example, smectite system clay minerals, a vermiculite system clay mineral, kaolin mold minerals (halloysite, a kaolinite, hydrohalloysite, etc.), a bloating tendency mica (a mica, TENIO light), etc. can be illustrated. A natural product or a compost is sufficient as these stratified inorganic compounds. these stratified inorganic compounds — a smectite system clay mineral, especially a montmorillonite are desirable inside. A stratified inorganic compound is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0055] The rate of a stratified inorganic compound is 5 - 30 weight section extent preferably [it is desirable and] to 1 - 40 weight section and a pan to the polyurethane resin 100 weight section below 50 weight sections (for example, 0.1 - 50 weight section).

[0056] Especially the shaping approach of the [mold-goods and shaping approach] polyurethane resin is not limited, either. Melting shaping (after heating and fusing polyurethane resin more than the melting point or softening temperature) The approach, solution shaping (the solution which dissolved or distributed polyurethane resin is applied to a base material) which carry out size enlargement It can fabricate by the various shaping approaches, such as the approach of drying, the approach of extruding the solution which dissolved polyurethane resin in the poor solvent to polyurethane resin, and fine-particles shaping (the approach of putting fine particles into a mold and heating them, and the approach of spraying on the base material which heated fine particles). The polyurethane resin of this invention is the above approaches, for example, is film-ized and is used.

[0057] Polyurethane resin may be independently used as film mold goods, the laminating of it can be carried out to a base material, it may be used as a layered product, and can be chosen according to an application. 1-100 micrometers of 10-80 micrometers of thickness of the independent film of polyurethane resin are 20-70-micrometer (for example, 30-70 micrometers) extent still more preferably preferably.

[0058] Especially the base material of a layered product may not be restricted, but may be plastics, paper, cloth, a metal, the ceramics, etc. It is desirable to carry out a laminating to the base material which consisted of thermoplastics among these. as thermoplastics — for example, polyolefine system resin (for example, polyethylene —) Poly C 2-10 olefine resin, such as a polypropylene and propylene-ethylene copolymer etc., Polyester system resin (for example, gay polyester or copoly ester etc. which uses alkylene ant rates, such as polyethylene terephthalate and polybutylene terephthalate, as a principal component), polyamide system resin (for example, aliphatic series polyamides, such as nylon 6 and Nylon 66, —) Vinyl system resin, such as

aromatic polyamide, such as polymetaxylylene adipamide For example, (aromatic series vinyl system resin, such as polystyrene; polyvinyl acetate), etc., Acrylic resin (for example, independent or the copolymer of acrylic (meta) monomers, such as polymethylmethacrylate and a polyacrylonitrile), Polycarbonate system resin (for example, the bisphenol A mold polycarbonate etc.), cellulose system resin (for example, cellophane, cellulose acetate, etc.), etc. can be illustrated. The base material film which was independent, or was mixed two or more sorts, and usually formed these resin in the shape of a film as a base material is used.

[0059] As a desirable base material film, a polyolefine system resin film (especially polypropylene regin films, such as a polypropylene and propylene-ethylene copolymer), a polyester system resin film (especially polyethylene terephthalate system resin film), and a polyamide system resin film [especially, nylon films (for example, nylon 6, Nylon 66, etc.)] can be illustrated.

[0060] Such a base material film may be an unstretched film, or may be one shaft or a biaxial-stretching oriented film. Furthermore, a base material film may be a laminated film which carried out the laminating of two or more resin layers. A base material film may perform surface treatment (for example, electrodischarge treatment, such as corona discharge and plasma discharge, acid treatment, flame processing, etc.) and under coat processing.

[0061] 1–100 micrometers of 5–50 micrometers of thickness of a base material film are about 10–30 micrometers still more preferably preferably.

[0062] 0.1–50 micrometers of 0.5–30 micrometers of thickness of the spreading layer containing polyurethane resin are about 1–10 micrometers still more preferably preferably.

[0063] Moreover, a minerals layer may be formed in one [at least] field of a base material film. This minerals layer can be formed by vacuum evaporationo, sputtering, etc. As an inorganic substance which constitutes a minerals layer, the inorganic compounds (an oxide, a halogenide, carbide, nitride, etc.) containing simple substances, such as periodic table 4B group elements, such as periodic table 3B group elements, such as periodic table 2B group elements, such as periodic table transition-metals elements, such as periodic table 2A group elements, such as magnesium, titanium, and a zirconium, and zinc, aluminum, and an indium, silicon, and tin, or these elements can be illustrated, for example. A metallic oxide [the tin oxide, an aluminum oxide (alumina), indium oxide, or these multiple oxides], silicon oxides (silicon monoxide, silicon dioxide, etc.), etc. are desirable among these inorganic substances. A minerals layer may be transparent. 100–3000A of 200–2000A of thickness of a minerals layer is about 300–1500A still more preferably preferably.

[0064] 0.1–20 micrometers of 0.3–10 micrometers of thickness of the spreading layer of the base material film in which the minerals layer was formed are about 0.5–5 micrometers still more preferably preferably. Its gas barrier property improves further by compounding with a minerals layer while polyurethane resin has the function to protect a minerals layer from a crack etc. Although a spreading layer may be formed on a base material film, it is desirable to form on a minerals layer from the point of protection of a minerals layer.

[0065] A complex film is not limited especially that what is necessary is just to have the base material film layer and the layer which contains polyurethane resin at least. A complex film can be obtained with for example, the co-extruding method, a coating method, etc. For example, in a coating method, the aquosity dispersing element of a polyurethane resin solution or polyurethane resin is applied to a base material film with a conventional method, and a complex film is obtained by being 70 degrees C or more preferably, and heating preferably 50 degrees C or more of applied films for [10 seconds –] 5 minutes for [5 seconds –] 10 minutes. Moreover, as long as it is required, a glue line may be prepared between a polyurethane resin layer and a base material film layer.

[0066] In a complex film, a polyurethane resin layer may be coated as an anchor coat agent which intervenes between the overcoat agent for constituting the surface layer of a complex film, and a base material film layer and a resin layer, and among two or more resin layers, and when polyurethane resin itself has adhesive strength, it may be coated as adhesives.

[0067]

[Effect of the Invention] According to this invention, the very high polyurethane resin of gas barrier property and the film with which gas barrier property contains good polyurethane resin

and polyurethane resin under high humidity especially are obtained, without using the chlorine-based compound which pollutes an environment. Moreover, since it excels in a water resisting property, chemical resistance, etc. and adhesion with a base material film is also excellent, it can be used for various fields, such as various wrapping and a molding material.

[0068]

[Example] Although this invention is explained more below at a detail based on an example, this invention is not limited to these examples.

[0069] (Example 1 of manufacture) Dimethyl sulfoxide [250] and 1 and 3-xylylene diisocyanate 168.5g and 1,4-butanediol 81.5g are mixed, and it was made to react, heating and stirring at 80 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. After checking that the absorption which originates in an isocyanate radical with an infrared absorption spectrum had disappeared, this urethane resin solution was thrown in in ethyl acetate, and after it carried out sediment the ** exception and ethyl acetate often washed it, reduced pressure drying was carried out. The yield of the generated resin was 98% urethane group concentration was 42 % of the weight, and number average molecular weight was 27650. Thermofusion shaping of this polyurethane resin powder was carried out by the temperature of 200 degrees C, and the pressure of 4.9x106Pa, and the film 1 with a thickness of 50 micrometers was obtained. In addition, when the sample which once fused the powder of this polyurethane resin and was cooled slowly (temperature up to 200 degrees C) was measured on the temperature up conditions for 10-degree-C/using the scan mold differential thermal analyzer (DSC), the crystal fusion peak was checked for the glass transition point by 163 degrees C at 136 degrees C.

[0070] (Example 2 of manufacture) 250g [of N,N-dimethylformamide] and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate 199.9g and ethylene glycol 50.1g are mixed, and it was made to react, heating and stirring at 80 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. After checking that the absorption which originates in an isocyanate radical with an infrared absorption spectrum had disappeared, this urethane resin solution was thrown in in ethyl acetate, and after it carried out sediment the ** exception and ethyl acetate often washed it, reduced pressure drying was carried out. The yield of the generated resin was 97% urethane group concentration was 38 % of the weight, and number average molecular weight was 30950. Moreover, when the glass transition point of this polyurethane resin was measured using the scan mold differential thermal analyzer (DSC), it was 142 degrees C. Thermofusion shaping of this polyurethane resin powder was carried out by the temperature of 210 degrees C, and the pressure of 4.9x106Pa, and the film 2 with a thickness of 50 micrometers was obtained.

[0071] (Example 3 of manufacture) N,N-dimethylformamide [250] and 2 and 4-tolylene diisocyanate 154.7g and diethylene-glycol 95.3g are mixed, and it was made to react, heating and stirring at 80 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. After checking that the absorption which originates in an isocyanate radical with an infrared absorption spectrum had disappeared, the urethane resin solution was thrown in in ethyl acetate, and after it carried out sediment the ** exception and ethyl acetate often washed it, reduced pressure drying was carried out. The yield of the generated resin was 97% urethane group concentration was 42 % of the weight, and number average molecular weight was 27870. Moreover, when the glass transition point of this polyurethane resin was measured using the scan mold differential thermal analyzer (DSC), it was 110 degrees C. Thermofusion shaping of this polyurethane resin powder was carried out by the temperature of 190 degrees C, and the pressure of 4.9x106Pa, and the film 3 with a thickness of 50 micrometers was obtained.

[0072] (Example 4 of manufacture) It was made to react at 60 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 8 hours, mixing and stirring tetrahydrofuran [350] and 2 and 4-tolylene diisocyanate 91.1g and 1,6-hexanediol 58.9g. The urethane group concentration of the obtained polyurethane resin was 40 % of the weight, and number average molecular weight was 6020. The polyurethane resin solution was applied to the biaxial-stretching polypropylene film with a thickness of 20 micrometers, it dried for 20 seconds at 100 degrees C, and the laminated film 4 with a thickness of 25 micrometers was obtained. In addition, when said polyurethane resin solution was air-dried, the solvent was removed completely and the glass transition point of polyurethane resin was further measured using the scan mold differential thermal analyzer (DSC)

by reduced pressure, it was 102 degrees C.

[0073] (Example 5 of manufacture) It was made to react at 75 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 10 hours, mixing and stirring the former / latter =80/mixture [20 (weight ratio)] 91.1g of methyl ethyl ketones 350g and 2, 4-tolylene diisocyanate, and 2 and 6-tolylene diisocyanate, and 3-methyl-1,5-pentanediol 58.9g. The urethane group concentration of the obtained polyurethane resin was 40 % of the weight, and number average molecular weight was 6020. The polyurethane resin solution was applied to the biaxial-stretching polypropylene film with a thickness of 20 micrometers, it dried for 20 seconds at 100 degrees C, and the laminated film 5 with a thickness of 25 micrometers was obtained. In addition, when said polyurethane resin solution was air-dried, the solvent was removed completely and the glass transition point of polyurethane resin was further measured using the scan mold differential thermal analyzer (DSC) by reduced pressure, it was 102 degrees C.

[0074] (Example 6 of manufacture) It was made to react at 75 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 12 hours, mixing and stirring methyl-ethyl-ketone 200g, toluene 150g, isophorone diisocyanate 118.5g, and ethylene glycol 31.5g. The urethane group concentration of the obtained polyurethane resin was 42 % of the weight, and number average molecular weight was 5910. The polyurethane resin solution was applied to the biaxial-stretching polyethylene terephthalate film with a thickness of 12 micrometers, it dried for 20 seconds at 150 degrees C, and the laminated film 6 with a thickness of 20 micrometers was obtained. In addition, when said polyurethane resin solution was air-dried, the solvent was removed completely and the glass transition point of polyurethane resin was further measured using the scan mold differential thermal analyzer (DSC) by reduced pressure, it was 122 degrees C.

[0075] (Example 7 of manufacture) It was made to react at 80 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 2 hours, mixing and stirring 1 and 3-xylylene diisocyanate 188.2g and triethylene glycol 75.1g. It was made to emulsify by the phase inversion method using obtained prepolymer 210g and 490g of 3-% of the weight polyvinyl alcohol (Kuraray Co., Ltd. make, PVA210) water solutions. Subsequently, tetramethylenediamine (1,4-diaminobutane) 31.7g was gradually added to this emulsified liquid, the chain expanding reaction was performed, and the water dispersing element of polyurethane resin was obtained. The sum total of the urethane group concentration of this polyurethane resin and urea radical concentration was 38 % of the weight, and number average molecular weight was 26770. The water dispersing element of polyurethane resin was applied to the biaxial-stretching polypropylene film with a thickness of 20 micrometers, it dried for 20 seconds at 120 degrees C, and the laminated film 7 with a thickness of 25 micrometers was obtained. In addition, when the water dispersing element of said polyurethane resin was air-dried, moisture was removed completely and the glass transition point of polyurethane resin was further measured using the scan mold differential thermal analyzer (DSC) by reduced pressure, it was 132 degrees C.

[0076] (Example 8 of manufacture) Acetonitrile 210g was mixed as hydrogenation XDI(1, 4-screw (isocyanate methyl) cyclohexane) 341.1g, 58.9g [of dimethylol propionic acid], and ethylene glycol 54.4g, and a solvent, and it was made to react at 70 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 3 hours. Subsequently, this carboxylic-acid radical content polyurethane prepolymer solution was neutralized by triethylamine 35.5g at 50 degrees C. The water dispersing element of polyurethane resin of 25 % of the weight of solid content was obtained by making 660g water distribute 300g of this polyurethane prepolymer solution by the HOMODI spur, performing a chain expanding reaction by ethylenediamine 10.2g, and distilling off an acetonitrile. The sum total of the urethane group concentration of this polyurethane resin and urea radical concentration was 42.9 % of the weight, and number average molecular weight was 68000. The water dispersing element of this polyurethane resin was applied to the biaxial-stretching polypropylene film with a thickness of 20 micrometers, it dried for 20 seconds at 120 degrees C, and the laminated film 8 with a thickness of 25 micrometers was obtained. In addition, when the water dispersing element of said polyurethane resin was air-dried, moisture was removed completely and the glass transition point of polyurethane resin was further measured using the scan mold differential thermal analyzer (DSC) by reduced pressure, it was 121 degrees C.

[0077] (Example 9 of manufacture) Acetonitrile 140g was mixed as hydrogenation XDI(1, 4-screw

(isocyanate methyl) cyclohexane) 439.1g, 35.4g [of dimethylol propionic acid], and ethylene glycol 61.5g, and a solvent, and it was made to react at 70 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 3 hours. Subsequently, this carboxylic-acid radical content polyurethane prepolymer solution was neutralized by triethylamine 24.0g at 50 degrees C. The water dispersing element of polyurethane resin of 25 % of the weight of solid content was obtained by making 750g water distribute 267.9g of this polyurethane prepolymer solution by the HOMODI spur, performing a chain expanding reaction by 2-[(2-aminoethyl) amino] ethanol 35.7g, and distilling off an acetonitrile. The sum total of the urethane group concentration of this polyurethane resin and urea radical concentration was 41.1 % of the weight, and number average molecular weight was 72000. The water dispersing element of this polyurethane resin was applied to the biaxial-stretching polypropylene film with a thickness of 20 micrometers, it dried for 20 seconds at 120 degrees C, and the laminated film 9 with a thickness of 25 micrometers was obtained. In addition, when the water dispersing element of said polyurethane resin was air-dried, moisture was removed completely and the glass transition point of polyurethane resin was further measured using the scan mold differential thermal analyzer (DSC) by reduced pressure, it was 121 degrees C.

[0078] (Example 10 of manufacture) The paint which added 3-[N-(2-aminoethyl) amino] propylmethyl dimethoxysilane (product [made from Shin-etsu Chemistry], KBM-602) 6g to 500g of water dispersing elements of the polyurethane resin obtained in the example 9 of manufacture was applied to the biaxial-stretching polypropylene film with a thickness of 20 micrometers, it dried for 20 seconds at 120 degrees C, and the laminated film 10 with a thickness of 25 micrometers was obtained.

[0079] (Example 11 of manufacture) Acetonitrile 97.5g was mixed as hydrogenation XDI(1, 4-screw (isocyanate methyl) cyclohexane) 399.7g, 35.3g [of dimethylol propionic acid], and diethylene-glycol 93.5g, and a solvent, and it was made to react at 70 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 3 hours. Subsequently, this carboxylic-acid radical content polyurethane prepolymer solution was neutralized by triethylamine 24.0g at 50 degrees C. 937.5g water was made to distribute 274.1g of this polyurethane prepolymer solution by the HOMODI spur, and, subsequently inorganic stratified compound montmorillonite 62.5g was distributed. The water dispersing element of polyurethane resin of 25 % of the weight of solid content was obtained by performing a chain expanding reaction for the polyurethane prepolymer water dispersing element containing this inorganic stratified compound by 17.0g of hydrazine-hydrates, and distilling off an acetonitrile. The sum total of the urethane group concentration of this polyurethane resin and urea radical concentration was 42.3 % of the weight, and number average molecular weight was 75000. The water dispersing element of this polyurethane resin was applied to the biaxial-stretching polypropylene film with a thickness of 20 micrometers, it dried for 20 seconds at 120 degrees C, and the laminated film 11 with a thickness of 25 micrometers was obtained. In addition, when the water dispersing element of said polyurethane resin was air-dried, moisture was removed completely and the glass transition point of polyurethane resin was further measured using the scan mold differential thermal analyzer (DSC) by reduced pressure, it was 125 degrees C.

[0080] (Example 12 of manufacture) The water dispersing element of the polyurethane resin obtained in the example 9 of manufacture was applied to the alumina transparency vacuum evaporationo polyethylene terephthalate film (12 micrometers in thickness), it dried for 30 seconds at 130 degrees C, and the laminated film 12 with a thickness of 13 micrometers was obtained.

[0081] (Example) The gas barrier property of the above-mentioned films 1-12 was measured the condition under 50%RH and 90%RH ambient atmosphere at 20 degrees C using the oxygen transmittance measuring device (modern control company make, MOCON OXTRAN 10/50A). A result is shown in Table 1. The oxygen transmittance of films 1-11 is the value which converted the polyurethane film into the thickness of 25 micrometers, and the oxygen transmittance of a film 12 is the value of the laminated film itself. In addition, since measurement with the same said of a biaxial-stretching polypropylene film (OPP) with a thickness of 20 micrometers and a biaxial-stretching polyethylene terephthalate film (OPET) with a thickness of 12 micrometers

was performed as a comparison article, the result is also shown in Table 1.

[0082]

[Table 1]

		酸素透過度 (50% RH) (ml/m ² · atm · day)	酸素透過度 (90% RH) (ml/m ² · atm · day)
実施例	フィルム1	2. 4	2. 6
	フィルム2	3. 3	3. 7
	フィルム3	3. 9	4. 9
	横層フィルム4	28. 0	32. 2
	横層フィルム5	20. 5	23. 6
	横層フィルム6	12. 7	14. 2
	横層フィルム7	7. 9	8. 3
	横層フィルム8	10. 0	12. 0
	横層フィルム9	4. 5	6. 7
	横層フィルム10	3. 8	5. 7
	横層フィルム11	4. 0	4. 9
	横層フィルム12	0. 5	0. 9
比較例	OPP	1700	1800
	OPET	120	150

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-98047

(P2001-98047A)

(43) 公開日 平成13年4月10日 (2001.4.10)

(51) Int.Cl.⁷
C 08 G 18/74
B 32 B 27/40
C 08 J 5/18
C 08 K 5/5415
7/00

識別記号

C F F

F I
C 08 G 18/74
B 32 B 27/40
C 08 J 5/18
C 08 K 5/5415
7/00

テ-マコ-ト(参考)

Z

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 11 頁) 最終頁に統く

(21) 出願番号 特願2000-212546(P2000-212546)
(22) 出願日 平成12年7月13日 (2000.7.13)
(31) 優先権主張番号 特願平11-211966
(32) 優先日 平成11年7月27日 (1999.7.27)
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000002934
武田薬品工業株式会社
大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号
(72) 発明者 内田 隆
大阪市淀川区十三本町2丁目17番85号 武
田薬品工業株式会社化学品カンパニー内
(72) 発明者 田和 努
大阪市淀川区十三本町2丁目17番85号 武
田薬品工業株式会社化学品カンパニー内
(72) 発明者 白木 寛之
大阪市淀川区十三本町2丁目17番85号 武
田薬品工業株式会社化学品カンパニー内
(74) 代理人 100090686
弁理士 鍾田 充生

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性ポリウレタン樹脂及びこれを含むガスバリア性フィルム

(57) 【要約】

【課題】 水蒸気、酸素、又は香気成分等に対するガスバリア性の極めて良好な良好なポリウレタン樹脂、及びポリウレタン樹脂を含むフィルムを提供する。

【解決手段】 芳香族ジイソシアネートなどのジイソシアネート成分と、C₂₋₈アルキレンジリコールなどのジオール成分とを反応させ、ウレタン基濃度及び尿素基濃度の合計が15重量%以上であるポリウレタン樹脂を調製する。ポリウレタン樹脂の繰り返し構成単位は、芳香族又は脂環族化合物の構成単位を含んでよい。ポリウレタン樹脂をフィルム化してガスバリア性フィルムとしてもよく、基材フィルム層と、少なくともポリウレタン樹脂を含む層とを有するガスバリア性複合フィルムとしてもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ウレタン基濃度及び尿素基濃度の合計が15重量%以上であるガスバリア性ポリウレタン樹脂。

【請求項2】酸素透過度が、厚み25μmにおいて、50ml/m²·atm·day以下である請求項1記載のガスバリア性ポリウレタン樹脂。

【請求項3】50%RHにおける酸素透過度と90%RHにおける酸素透過度との比が、前者/後者=1/1~1/2である請求項1記載のガスバリア性ポリウレタン樹脂。

【請求項4】ポリウレタン樹脂の繰り返し構成単位が、炭化水素環単位を含む請求項1記載のガスバリア性ポリウレタン樹脂。

【請求項5】ポリウレタン樹脂のジイソシアネート成分为芳香族、芳香脂肪族及び脂環族ジイソシアネートから選択された少なくとも一種で構成され、ジオール成分为少なくともC₂~アルキレンジリコールで構成されている請求項1記載のガスバリア性ポリウレタン樹脂。

【請求項6】ポリウレタン樹脂のジイソシアネート成分为、キシリレンジイソシアネート及び水添キシリレンジイソシアネートから選択された少なくとも一種で構成されている請求項1記載のガスバリア性ポリウレタン樹脂。

【請求項7】ポリウレタン樹脂の繰り返し構成単位における炭化水素環単位の割合が、10~70重量%である請求項4記載のガスバリア性ポリウレタン樹脂。

【請求項8】請求項1記載のポリウレタン樹脂と、シランカップリング剤及び層状無機化合物から選択された少なくとも一種とを含有する樹脂組成物。

【請求項9】シランカップリング剤の割合がポリウレタン樹脂100重量部に対して0.1~30重量部であり、層状無機化合物の割合がポリウレタン樹脂100重量部に対して0.1~50重量部である請求項8記載の樹脂組成物。

【請求項10】ポリウレタン樹脂の形態が水分散体である請求項8記載のガスバリア性ポリウレタン樹脂組成物。

【請求項11】層状無機化合物が水膨潤性である請求項8記載の樹脂組成物。

【請求項12】少なくとも請求項1記載のポリウレタン樹脂をフィルム化したガスバリア性フィルム。

【請求項13】基材フィルム層と、少なくとも請求項1記載のポリウレタン樹脂を含む層とを有するガスバリア性複合フィルム。

【請求項14】基材フィルムの少なくとも一方の面に無機質層が形成されている請求項13記載のガスバリア性複合フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水蒸気、酸素、又

は香気成分等に対するガスバリア性に優れたフィルム、シート、成形材料として有用であり、基材フィルムへの密着性に優れたガスバリア性ポリウレタン樹脂及びそれを用いたガスバリア性フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】ガスバリア性フィルム及びそれを用いた包装材は、既によく知られている。最も優れた酸素ガスバリア性を有する材料としては、アルミニウム箔があるが、単独ではピンホール強力が弱く、特殊な用途を除いては使用できず、ほとんどラミネートフィルムの中間層として使用される。このラミネートフィルムのガスバリア性は非常に優れているが、不透明であるため、内容物が見えないことや、確実にヒートシールされたか判断するのが難しいこと等の欠点がある。

【0003】また、酸素ガスバリア性フィルムとしては、ポリ塩化ビニリデン又は塩化ビニリデン共重合体(以下、単にPVDCという)のフィルム及びコーティングフィルムがよく知られている。特に、PVDCのコーティングフィルムは、酸素ガス及び水蒸気のバリア性の高い積層フィルムとして知られている。PVDCは、吸湿性は殆どなく、高湿度下でも良好なガスバリア性を有するため、透湿度に関係なく種々のコーティング用の基材フィルムが使用される。例えば、二軸延伸ポリプロピレン、二軸延伸ナイロン、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート、セロハンフィルム等のフィルムが使用されている。そして、ラミネートされたフィルムはガスバリア性を生かし、乾燥・含水物を問わず、種々の食品の包装に利用されている。これらの包装材料は、利用された後、家庭からは一般廃棄物として廃棄されるが、PVDCは燃焼により有害なガスを生じ、さらには低温での焼却により発ガン性の強い有機塩素化合物を発生させる原因ともなっている。このことから、他の材料への移行が強く望まれている。しかし、性能やコスト面からPVDCに代わる素材はまだ現れていないのが現状である。

【0004】例えば、酸素ガスバリア性フィルムとして、ポリビニルアルコール(PVA)系フィルムもよく知られている。PVAフィルムは、吸湿の少ない状態では、非常に優れた酸素ガスバリア性を有するフィルムであるが、吸湿性が大きく、相対湿度が70%を超えると、酸素ガスバリア性は急激に悪化し、実用性に乏しいと考えられている。PVAの吸湿性を改良するため、エチレンと共に重合させて、エチレン・ビニルアルコール共重合体(EVOH)としたり、PVAとアルコキシシランをゾルゲル法によって重縮合したり(特開平4-345841号公報)、PVAのアルコールの一部を変性して耐水化する等の方法が検討されている。しかし、いずれの方法で得られた樹脂も満足する性能には至っていない。

【0005】また、脂肪族ジカルボン酸と4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)とを反応させて

得られるポリアミドフィルムが、優れたガスバリア性及び耐熱性を示すこと（特開平1-252631号公報）や、ポリアリルアルコールを含むガスバリアコーティング用水性分散液及びそれを皮膜形成した多層構造体が、優れたガスバリア性及び透明性を示すこと（特開平10-140072号公報）も提案されているが、高湿度下におけるガスバリア性や耐水性において充分に満足する性能には至っていない。

【0006】さらに、酸化珪素（特公昭53-12953号公報）や酸化アルミニウム（特開昭62-179935号公報）等の無機酸化物のフィルムへの蒸着により、高度な酸素ガスバリア性を有するフィルムも生産されている。この無機酸化物系のフィルムは、物理蒸着や化学蒸着等の方法を用いるため、基材フィルム自身に耐久性が要求され、限られた基材にしか適用されていない。また、無機酸化物であるために柔軟性が低く、フィルムの二次加工時にクラックなどが生じやすく、ガスバリア性の低下を生じるケースもある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、水蒸気、酸素、又は香氣成分等に対するガスバリア性の極めて高いポリウレタン樹脂、及びこのポリウレタン樹脂を含むフィルムを提供することにある。

【0008】本発明の他の目的は、特に、高湿度下においてもガスバリア性の極めて良好なポリウレタン樹脂、及びこのポリウレタン樹脂を含むフィルムを提供することにある。

【0009】本発明のさらに他の目的は、環境汚染のおそれがなく、かつ耐水性、基材フィルムへの密着性にも優れるポリウレタン樹脂、及びこのポリウレタン樹脂を含むフィルムを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定のウレタン基濃度及び尿素基濃度を有するポリウレタン樹脂を用いることにより、環境汚染のおそれがなく、ガスバリア性の極めて良好なフィルム素材が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0011】すなわち、本発明のガスバリア性ポリウレタン樹脂は、ウレタン基濃度及び尿素基濃度の合計が15重量%以上である。前記ポリウレタン樹脂はガスバリア性が高く、例えば、ポリウレタン樹脂の酸素透過度は、厚み $25\mu\text{m}$ において、 $50\text{m}^2/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$ 以下である。また、前記ポリウレタン樹脂は湿度依存性が小さく、50%RHにおける酸素透過度と90%RHにおける酸素透過度との比は、前者/後者=1/1~1/2程度である。ポリウレタン樹脂の繰り返し構成単位は、炭化水素環（芳香族又は脂環族化合物に由来する環など）の単位を含んでよい。

【0012】このようなポリウレタン樹脂は、ジイソシ

アネート成分として芳香族、脂肪族、芳香脂肪族又は脂環族ジイソシアネートなどを用い、ジオール成分として C_{2-6} アルキレングリコールなどを用いて調製できる。

ジイソシアネート成分としては、キシリレンジイソシアネートや水添キシリレンジイソシアネート等が挙げられる。ポリウレタン樹脂の繰り返し構成単位における前記炭化水素環の割合は、10~70重量%程度である。ガスバリア性ポリウレタン樹脂には、シランカップリング剤や層状無機化合物等を配合してもよい。ガスバリア性ポリウレタン樹脂組成物の形態は、例えば、水性分散体であってもよい。さらに、層状無機化合物は、水膨潤性の層状無機化合物であってもよい。

【0013】また、本発明には、前記ポリウレタン樹脂を含む樹脂層で構成されたガスバリア性フィルムも含まれる。このフィルムは、単層フィルム、例えば、少なくとも前記ポリウレタン樹脂をフィルム化したガスバリア性フィルムであってもよく、基材フィルム層と、少なくとも前記ポリウレタン樹脂を含む層とを有するガスバリア性複合フィルムであってもよい。前記複合フィルムにおいて、基材フィルムの少なくとも一方の面に無機質層が形成されていてもよい。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明のポリウレタン樹脂は、ジイソシアネート成分と、ジオール成分（必要に応じて、ジオール成分及びジアミン成分）とのウレタン化反応で得られる。

【0015】【ジイソシアネート成分】ジイソシアネート成分には、芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート等が含まれる。

【0016】芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、m-又はp-フェニレンジイソシアネートもしくはその混合物、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート（NDI）、4, 4'-、2, 4'-又は2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネートもしくはその混合物（MDI）、2, 4-又は2, 6-トリレンジイソシアネートもしくはその混合物（TDI）、4, 4'-トルイジンジイソシアネート（TODI）、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等が例示できる。

【0017】芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、1, 3-又は1, 4-キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物（XDI）、1, 3-又は1, 4-テトラメチルキシリレンジイソシアネートもしくはその混合物（TMXDI）、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン等が例示できる。

【0018】脂環族ジイソシアネートとしては、例えば、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-

3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート (イソホロンジイソシアネート; IPDI)、4, 4'-2, 4'-又は2, 2'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートもしくはその混合物 (水添MDI)、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-又は1, 4-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサンもしくはその混合物 (水添XDI) 等が例示できる。

【0019】脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-ブロビレンジイソシアネート、1, 2-, 2, 3-又は1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4-又は2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートメチルカブエート等が例示できる。

【0020】これらのジイソシアネート成分のうち、芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、TDI、MDI、NDI等が好ましく、芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、XDI、TMXDI等が好ましく、脂環族ジイソシアネートとしては、例えば、IPDI、水添XDI、水添MDI等が好ましく、脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、HDIなどが好ましい。ガスバリア性の観点からは、芳香族ジイソシアネート (TDI、MDI、NDI等)、芳香脂肪族ジイソシアネート (XDI、TMXDI等) 及び脂環族ジイソシアネート (IPDI、水添XDI、水添MDI等)、特に、芳香族ジイソシアネート (MDIなど)、芳香脂肪族ジイソシアネート (XDIなど) 及び脂環族ジイソシアネート (水添XDIなど) が好ましい。さらに、環に置換基を有するジイソシアネート成分において、芳香環や脂環の側鎖は短鎖 (例えば、C₁₋₃アルキル基) である方が好ましく、ジイソシアネート成分は構造的に対称性を有するのが好ましい。

【0021】これらのジイソシアネート成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。さらに、必要に応じて、3官能以上のポリイソシアネートを併用するともできる。

【0022】[ジオール成分] ジオール成分には、低分子量のジオールからオリゴマーまで幅広いジオールが含まれ、例えば、C₂₋₁₂アルキレンジオール (例えば、エチレンジオール、1, 3-又は1, 2-ブロビレンジオール、1, 4-、1, 3-又は1, 2-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチルペンタン-1, 3-ジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-又は1, 7-ヘプタンジオ

ール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカジオール、1, 11-ウンデカジオール、1, 12-ドデカジオール等)、ポリオキシC₂₋₁₂アルキレンジオールなどのポリエーテルジオール (例えば、ジエチレンジオール、トリエチレンジオール、テトラエチレンジオール、ペンタエチレンジオール、ヘキサエチレンジオール、ヘプタエチレンジオール、ジブロビレンジオール、トリブロビレンジオール、テトラブロビレンジオール、ペンタブロビレンジオール、ヘキサブロビレンジオール、ヘプタブロビレンジオール、ジブチレンジオール、トリブチレンジオール、テトラブチレンジオール等)、芳香族ジオール (例えば、ビスフェノールA、ビスヒドロキシエチルテレフタレート、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、1, 3-又は1, 4-キシリレンジオールもしくはその混合物等)、脂環族ジオール (例えば、水添ビスフェノールA、水添キシリレンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール等) 等の低分子量ジオール成分や、ポリエステルジオール (例えば、前記低分子量ジオールとラクトンとの付加反応物、前記低分子量ジオールとジカルボン酸との反応生成物等)、ポリカーボネートジオール (例えば、前記低分子量ジオールと短鎖ジアルキルカーボネートとの反応生成物など) 等が例示できる。

【0023】ジオール成分の分子量は、通常、50~600、好ましくは50~300、さらに好ましくは60~200程度である。

【0024】これらのジオール成分のうち、ガスバリア性の観点から、通常、C₂₋₆ジオール (例えば、エチレンジオール、ブロビレンジオール、ブタンジオール、ベンタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ジエチレンジオール、トリエチレンジオール、テトラエチレンジオール、ジブロビレンジオール等) などの低分子量ジオール成分、好ましくはC₂₋₆ジオール (特に、エチレンジオール、1, 2-又は1, 3-ブロビレンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ジエチレンジオール、トリエチレンジオール、ジブロビレンジオール等) が使用される。

【0025】これらのジオール成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。さらに、必要に応じて、3官能以上のポリオール成分を併用することもできる。

【0026】[ジアミン成分] 必要に応じて、鎖伸長剤や架橋剤としてジアミン成分を使用することができる。ジアミンとしては、例えば、ヒドラジン、脂肪族ジアミン (例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキ

50-ヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキ

サメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン等)、芳香族アミン(例えば、m-又はp-フェニレンジアミン、1,3-又は1,4-キシリレンジアミンもしくはその混合物等)、脂環族ジアミン[例えば、水添キシリレンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン等]が挙げられ、その他、2-ヒドロジエタノール、2-[(2-アミノエチル)アミノ]エタノール等の水酸基を持つジアミン等も挙げられる。

【0027】これらのジアミン成分のうち、ガスバリア性の観点から、通常、炭素数8以下の低分子量ジアミン成分、好ましくは炭素数6以下のジアミン(特に、ヒドロジン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-ヒドロジエタノール、2-[(2-アミノエチル)アミノ]エタノール等)が使用される。

【0028】これらのジアミン成分は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。さらに、必要に応じて、3官能以上のポリアミン成分を併用することもできる。

【0029】[製造方法]ポリウレタン樹脂の製造には、有機溶剤中でウレタン化反応で行う通常の方法を利用できる。有機溶剤としては、反応に不活性な溶媒であれば、特に限定されず、例えば、エーテル類(テトラヒドロフラン、ジオキサン等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン等)、芳香族炭化水素類(トルエン、キシレン等)、ニトリル類(アセトニトリルなど)、炭酸エステル類(ジメチルカルボネート、ジエチルカルボネート等)、アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等)、スルホキシド類(ジメチルスルホキシドなど)等が挙げられる。これらの有機溶剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。有機溶剤としては、通常、ポリウレタン樹脂が溶解する溶剤が使用される。また、ウレタン化反応では、必要に応じて、アミン系触媒、錫系触媒、鉛系触媒等のウレタン化触媒を使用してもよい。

【0030】ジソシアネート成分とジオール成分(ジアミン成分を使用した場合はジオール成分及びジアミン成分の合計)との割合は、ジソシアネート1モルに対して、ジオール成分(ジオール成分及びジアミン成分)0.5~1.5モル、好ましくは0.7~1.3モル、さらに好ましくは0.85~1.15モル程度の範囲から選択できる。

【0031】ポリウレタン樹脂は、前記有機溶媒溶液、水溶液の形態であってもよく、ポリウレタン樹脂の水性分散体の形態であってもよい。水性分散体は、ポリウレタンプレポリマーを乳化分散させ、ジアミン成分などの鎖伸長剤で鎖伸長させることにより調製できる。

【0032】ポリウレタンプレポリマーが親水性基を有していない場合には、通常、ポリウレタンプレポリマー

を乳化剤で乳化させ、鎖伸長剤で鎖伸長することにより、水性分散体を調製できる。

【0033】乳化剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体(例えば、カルボキシメチルセルロースなど)、ゼラチン、デキストリン等の水溶性高分子型の保護コロイド;ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンC₂₋₁₀アルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体等のノニオン系界面活性剤;ラウリル硫酸ナトリウムなどのC₁₂₋₁₄アルキル硫酸アルカリ金属塩、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのC₉₋₁₂アルキルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩等のアニオン系界面活性剤等が挙げられる。

【0034】乳化剤の使用量は、固体分換算で、ポリウレタンプレポリマー100重量部に対して0.1~20重量部(例えば、1~20重量部)、好ましくは1~15重量部、さらに好ましくは3~10重量部程度である。

【0035】ポリウレタンプレポリマーが、親水性基を有する場合、例えば、ジオール成分(又はジアミン成分)の少なくとも一部として、親水性化合物を用いイソシアネート化合物と反応させてポリウレタンプレポリマーに親水性基を導入し、このポリウレタンプレポリマーを水中で分散させ、ジアミン成分などの鎖伸長剤を用いて、鎖伸長させることにより水性分散体を調製できる。親水性基としては、イオン性解離基(例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、スルホネート基、カーバモイルスルホネート基、4級アミノ基又は4級アンモニウム塩等)、ノニオン性基(例えば、ポリオキシアルキレン基(例えは、ポリオキシエチレン基など)、エポキシ基等)等が例示できる。これらの親水性基のうち、アニオン性基(カルボキシル基、スルホン酸基、スルホネート基、カーバモイルスルホネート基)、ノニオン性基(ポリオキシエチレン基)、特にアニオン性基(カルボキシル基、スルホン酸基)が好ましい。また、カルボキシル基やスルホン酸基等のアニオン性の親水性基を導入したプレポリマーを溶解又は分散させるため、アニオン性基を中和剤で中和した後、鎖伸長するのが好ましい。

【0036】親水性化合物は、分子内にイソシアネート基に対する反応性基と親水性基とを有する。イソシアネート基に対する反応性基としては、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基等が例示できる。親水性化合物としては、例えば、ジヒドロキシカルボン酸(例えは、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロール酢酸、2,2-ジメチロール吉草酸等のジヒドロキシC₂₋₁₀カルボン酸、ジオキシマレイン酸などのジヒドロキシC₄₋₁₀多価カルボン酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸などのジヒドロキシ芳香族カルボン酸等)や、ジアミノカルボン酸(例えは、3,4-ジアミノ安息香酸などのジアミノ芳香族カルボン酸など)、酸無水物(例

えば、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水コハク酸、無水トリメリット酸、無水ビロメリット酸等)とイソシアネート基に対する反応性基を有する化合物(ジオールなどのジヒドロキシ化合物、ジアミン等)との反応生成物等のカルボキシル基を有する化合物、又はこれらのカルボキシル基を有する化合物を共重合して得られるオリゴエステルポリオール；オキシスルホン酸(例えば、2-オキシエタンスルホン酸、フェノールスルホン酸等)、スルホカルボン酸(例えば、スルホ安息香酸、スルホコハク酸、5-スルホイソフタル酸等)、アミノ基含有スルホン酸(例えば、スルファン酸、1,3-フェニレンジアミン-4,6-ジスルホン酸、2,4-ジアミノトルエン-5-スルホン酸等)等のスルホン酸基を有する化合物、又はこれらのスルホン酸基を有する化合物を共重合して得られるオリゴエステルポリオール；イソシアネート基に対する反応性基を含むポリオキシC₂₋₄アルキレン化合物(例えば、エチレンオキシド単位を30重量%以上含有し、数平均分子量300～10,000程度の化合物など)又はこれらのポリオキシアルキレン化合物を共重合して得られるオリゴエステルエーテルポリオール等が例示できる。これらの親水性化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0037】親水性化合物の割合は、ジオール成分及び／又はジアミン成分の1～100モル%、好ましくは5～70モル%(例えば、5～50モル%)、さらに好ましくは10～40モル%程度の範囲から選択できる。

【0038】中和剤としては、親水性基の種類に応じて選択でき、親水性基がアニオン性基である場合、無機塩基(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩、アンモニア等)、有機塩基(トリメチルアミン、トリエチルアミン等のモノ、ジ又はトリC₁₋₄アルキルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのモノ、ジ又はトリC₁₋₄アルカノールアミン等)等が例示できる。これらの中和剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0039】ガスバリア性、耐水性等の観点からは、ポリウレタン樹脂の水性分散体は、遊離の界面活性剤を含まないソープフリー型樹脂(例えば、前記親水性基が導入されたプレポリマーを分散し、鎖伸長することにより得られた水分散体)であるのが好ましい。

【0040】水性分散体の溶媒としては、水単独に限らず、水と水溶性溶媒(例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のC₁₋₄アルコール、アセトンなどのケトン類、セロソルブ類等)との混合溶媒であってよい。なお、水性分散体の調製において、有機溶媒は、慣用の溶媒置換法、例えば、有機溶媒を留去させて

水と置換する方法などにより水と置換できる。

【0041】[ポリウレタン樹脂の特性](ウレタン基濃度及び尿素基濃度)本発明のポリウレタン樹脂は、ウレタン基濃度及び尿素基濃度の合計が15重量%以上(例えば、20～60重量%)、好ましくは20重量%以上(例えば、30～60重量%)、さらに好ましくは35～60重量%(特に35～55重量%)程度である。ウレタン基濃度及び尿素基濃度の合計を15重量%以上にすることにより、樹脂の凝集力を高め、良好なガスバリア性を発揮することができる。

【0042】なお、ウレタン基濃度及び尿素基濃度とは、ウレタン基の分子量(59g/当量)又は尿素基の分子量(58g/当量)を、繰り返し構成単位構造の分子量で割った値である。

【0043】(酸素透過度)ポリウレタン樹脂の酸素透過度は、厚み25μmにおいて、例えば、50m¹/m²·atm·day以下、好ましくは20m¹/m²·atm·day以下、さらに好ましくは0.1～10m¹/m²·atm·day程度であり、ガスバリア性が高い。また、本発明のポリウレタン樹脂は湿度依存性が小さく、50%RHにおける酸素透過度と90%RHにおける酸素透過度との比は、前者/後者=1/1～1/2、好ましくは1/1～1/1.5、さらに好ましくは1/1～1/1.25程度である。そのため、湿度による影響をあまり受けず、高湿度下においても優れたガスバリア性を示す。

【0044】(構造)ポリウレタン樹脂の繰り返し構成単位は、芳香族又は非芳香族炭化水素環の単位、例えば、芳香族又は脂環族化合物の構成単位を含むことが好ましく、通常、これらの芳香族又は脂環族化合物はジイソシアネート成分由来であるが、ジオール成分由来であってもよい。ポリウレタン樹脂の繰り返し単位における炭化水素環単位の割合は、10～70重量%、好ましくは15～65重量%、さらに好ましくは20～60重量%程度である。

【0045】ポリウレタン樹脂は、ジイソシアネート成分(特に、芳香族ジイソシアネートなど)と、ジオール成分(特に、C₂₋₈アルキレンジオールなど)とからなる繰り返し単位を全構成単位中30モル%以上、好ましくは50モル%以上、さらに好ましくは70モル%以上含むことが適当である。なお、この場合も、ジオール成分(又はジオール及びジアミン成分)として、キシリレンジオール(又はジアミン)などの芳香族ジオール(又はジアミン)を使用し、ジイソシアネート成分として、例えば、HDIなどの低分子量ジイソシアネートを使用すれば、同様の効果が得られる。

【0046】ポリウレタン樹脂の末端は、水酸基でもイソシアネート基でもどちらでもよい。水酸基の場合、熱可塑性の成形材料として好適であり、イソシアネート基の場合は、基材フィルムへのコーティングの際、密着性

が向上し、かつ湿気による後硬化も期待できる。

【0047】(平均分子量) ポリウレタン樹脂の数平均分子量は、800～1,000,000、好ましくは800～200,000、さらに好ましくは800～100,000程度の範囲から選択できる。分子量を800以上にすることにより、フィルムなどの成形物として使用した場合、充分な強度が得られる。また、基材フィルムなどにコーティングする場合、ポリウレタン樹脂自身に凝集力を持たせ、成膜が容易となる。一方、分子量が1,000,000以下にすることにより、溶剤中でもポリウレタンの樹脂粘度が低く抑えられ、コーティングや積層作業性が良い。

【0048】(結晶化度) 高い結晶化度を有するポリウレタン樹脂は、ガスバリア性に優れる。また、ポリウレタン樹脂のガラス転移点は、100°C以上(例えば、100～200°C程度)、好ましくは110°C以上(例えば、110～180°C程度)、さらに好ましくは120°C以上(例えば、120～150°C程度)である。ガラス転移点を100°C以上にすることにより、ガスバリア性を改善できる。

【0049】[任意成分]

(熱可塑性樹脂) ポリウレタン樹脂には、ガスバリア性が損なわれない範囲で、熱可塑性樹脂をブレンドしてもよい。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルベンテン等)、ポリエステル系樹脂(例えば、ポリエチレンテレフタート、ポリブチレンテレフタート等)、ポリアミド系樹脂(例えば、ナイロン6、ナイロン12、ナイロン66、ポリメタキシリレンアジパミド等)、ビニル系樹脂(例えば、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート等)、ポリカーボネート系樹脂(例えば、ビスフェノールA型ポリカーボネートなど)等が例示できる。さらに、本発明のポリウレタン樹脂は、必要であれば、ガスバリア性樹脂、例えば、PVC、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体等と併用してもよい。

【0050】(添加剤) ポリウレタン樹脂には、必要に応じて、ガスバリア性を損なわない範囲で、各種の添加剤を配合してもよい。添加剤としては、例えば、シランカップリング剤、層状無機化合物、安定剤(酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤等)、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、プロッキング防止剤、着色剤、フィラー、結晶核剤等が例示できる。

【0051】特に、シランカップリング剤は、基材に対するガスバリア性ポリウレタン樹脂の密着性を改良するのに有効である。シランカップリング剤としては、加水分解性アルコキシラン化合物、例えば、ハロゲン含有アルコキシラン(2-クロロエチルトリメトキシラン、2-クロロエチルトリエトキシラン、3-クロロ

プロビルトリメトキシラン、3-クロロプロビルトリエトキシラン等のクロロC₂₋₄アルキルトリC₁₋₄アルコキシランなど)、エポキシ基を有するアルコキシラン[2-グリシジルオキシエチルトリメトキシラン、2-グリシジルオキシエチルトリエトキシラン、3-グリシジルオキシプロビルトリメトキシラン、3-グリシジルオキシプロビルトリエトキシラン等のグリシジルオキシC₂₋₄アルキルトリC₁₋₄アルコキシラン、3-グリシジルオキシプロビルメチルジメトキシラン、3-グリシジルオキシプロビルメチルジエトキシラン等のグリシジルオキシジC₂₋₄アルキルジC₁₋₄アルコキシラン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシラン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリエトキシラン、3-(3,4-エポキシクロヘキシル)プロビルトリメトキシラン等の(エポキシシクロアルキル)C₂₋₄アルキルトリC₁₋₄アルコキシラン等]、アミノ基を有するアルコキシラン[2-アミノエチルトリメトキシラン、3-アミノプロビルトリメトキシラン、3-アミノプロビルトリエトキシラン等のアミノC₂₋₄アルキルトリC₁₋₄アルコキシラン、3-アミノプロビルメチルジメトキシラン、3-アミノプロビルメチルジエトキシラン等のアミノジC₂₋₄アルキルジC₁₋₄アルコキシラン、2-[N-(2-アミノエチル)アミノ]エチルトリメトキシラン、3-[N-(2-アミノエチル)アミノ]プロビルトリメトキシラン、3-[N-(2-アミノエチル)アミノ]プロビルトリエトキシラン等の(2-アミノC₂₋₄アルキル)アミノC₂₋₄アルキルトリC₁₋₄アルコキシラン、3-[N-(2-アミノエチル)アミノ]プロビルメチルジメトキシラン、3-[N-(2-アミノエチル)アミノ]プロビルメチルジエトキシラン等の(アミノC₂₋₄アルキル)アミノジC₂₋₄アルキルジC₁₋₄アルコキシラン等]、メルカブト基を有するアルコキシラン(2-メルカブトエチルトリメトキシラン、3-メルカブトプロビルトリメトキシラン、3-メルカブトプロビルトリエトキシラン等のメルカブトC₂₋₄アルキルトリC₁₋₄アルコキシラン、3-メルカブトプロビルメチルジメトキシラン、3-メルカブトプロビルメチルジエトキシラン等のメルカブトジC₂₋₄アルキルジC₁₋₄アルコキシラン等)、ビニル基を有するアルコキシラン(ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシラン等のビニルトリC₁₋₄アルコキシラン等)、エチレン性不飽和結合基を有するアルコキシラン[2-(メタ)アクリロキシエチルトリメトキシラン、2-(メタ)アクリロキシエチルトリエトキシラン、3-(メタ)アクリロキシプロビルトリメトキシラン、3-(メタ)アクリロキシプロビルトリエトキシラン等の(メタ)アクリロキシC₂₋₄アルキルトリC₁₋₄アルコキシラン、3-(メタ)アクリロキシプロビルメチル

ジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロビルメチルジエトキシシラン等の(メタ)アクリロキシジC₁₋₄アルキルジC₁₋₄アルコキシシラン等)等が例示できる。これらのシランカップリング剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0052】シランカップリング剤の割合は、ポリウレタン樹脂100重量部に対して、30重量部以下(例えば、0.1~30重量部)、好ましくは0.5~20重量部、さらに好ましくは1~10重量部程度である。

【0053】また、層状無機化合物は、さらにガスバリア性を向上させるのに有効である。溶媒に溶解又は分散したポリウレタン樹脂では、その溶媒で膨潤される層状無機化合物を用いることにより、膨潤した無機化合物の層間にポリウレタン樹脂が侵入又は浸透し、ガスバリア性を向上させる。従って、ガスバリア性ポリウレタン樹脂として分散樹脂を用いた場合は、層状無機化合物として、水膨潤性の層状無機化合物を用いるのが好ましい。

【0054】層状無機化合物としては、水膨潤性の含水ケイ酸塩、例えば、スマクタイト系粘土鉱物(モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイト等)、バーミキュライト系粘土鉱物、カオリン型鉱物(ハロイサイト、カオリナイト、エンデライト等)、膨潤性雲母(雲母、テニオライト)等が例示できる。これらの層状無機化合物は、天然物でも合成物でもよい。これらの層状無機化合物うち、スマクタイト系粘土鉱物、特にモンモリロナイトが好ましい。層状無機化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0055】層状無機化合物の割合は、ポリウレタン樹脂100重量部に対して、50重量部以下(例えば、0.1~50重量部)、好ましくは1~40重量部、さらに好ましくは5~30重量部程度である。

【0056】【成形品及び成形方法】ポリウレタン樹脂の成形方法も特に限定されず、溶融成形(ポリウレタン樹脂を融点又は軟化点以上に加熱、溶融してから、賦形する方法)、溶液成形(ポリウレタン樹脂を溶解又は分散した溶液を基材に塗布し、乾燥する方法や、ポリウレタン樹脂を溶解した溶液を、ポリウレタン樹脂に対する貧溶媒中に押し出す方法)、粉体成形(粉体を型に入れて加熱する方法や、粉体を加熱した基材に吹き付ける方法)等の各種成形方法によって成形することができる。本発明のポリウレタン樹脂は、上記のような方法で、例えば、フィルム化して用いられる。

【0057】ポリウレタン樹脂は、単独でフィルム成形品として用いてもよいし、基材と積層して積層体として用いてもよく、用途に応じて選択することができる。ポリウレタン樹脂の単独フィルムの厚みは、1~100μm、好ましくは10~80μm、さらに好ましくは20~70μm(例えば、30~70μm)程度である。

【0058】積層体の基材は、特に制限されず、プラスチック、紙、布、金属、セラミックス等であってもよい。これらのうち、熱可塑性樹脂で構成された基材に積層することが好ましい。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体等のポリC₂₋₄オレフィン樹脂など)、ポリエステル系樹脂(例えば、ポリエチレンテレフタート、ポリブチレンテレフタート等のアルキレンアリートを主成分とするホモポリエステル又はコポリエステル等)、ポリアミド系樹脂(例えば、ナイロン6、ナイロン66等の脂肪族ポリアミドや、ポリメタキシリレンアジパミドなどの芳香族ポリアミド等)、ビニル系樹脂(例えば、ポリスチレンなどの芳香族ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル等)、アクリル系樹脂(例えば、ポリメチルメタクリート、ポリアクリロニトリル等の(メタ)アクリル系单量体の単独又は共重合体)、ポリカーボネート系樹脂(例えば、ビスフェノールA型ポリカーボネートなど)、セルロース系樹脂(例えば、セロファン、酢酸セルロース等)等

10 が例示できる。基材としては、通常、これらの樹脂を単独で又は二種以上混合してフィルム状に形成した基材フィルムが用いられる。

【0059】好ましい基材フィルムとしては、ポリオレフィン系樹脂フィルム(特に、ポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体等のポリプロピレン系樹脂フィルム)、ポリエステル系樹脂フィルム(特に、ポリエチレンテレフタート系樹脂フィルム)、ポリアミド系樹脂フィルム[特に、ナイロン(例えば、ナイロン6、ナイロン66等)フィルム]が例示できる。

30 【0060】このような基材フィルムは、未延伸フィルムであっても、一軸又は二軸延伸配向フィルムであってもよい。さらに、基材フィルムは、複数の樹脂層を積層した積層フィルムであってもよい。基材フィルムは、表面処理(例えば、コロナ放電やプラズマ放電等の放電処理、酸処理、焰処理等)やアンダーコート処理を行ってもよい。

【0061】基材フィルムの厚みは、1~100μm、好ましくは5~50μm、さらに好ましくは10~30μm程度である。

40 【0062】ポリウレタン樹脂を含む塗布層の厚みは、0.1~50μm、好ましくは0.5~30μm、さらに好ましくは1~10μm程度である。

【0063】また、基材フィルムの少なくとも一方の面には、無機質層を形成してもよい。この無機質層は、蒸着やスパッタリング等で形成できる。無機質層を構成する無機物としては、例えば、マグネシウムなどの周期表2A族元素、チタン、ジルコニウム等の周期表遷移金属元素、亜鉛などの周期表2B族元素、アルミニウム、インジウム等の周期表3B族元素、ケイ素、スズ等の周期表4B族元素等の単体、又はこれらの元素を含む無機化

合物（酸化物、ハロゲン化物、炭化物、窒化物等）が例示できる。これらの無機物のうち、金属酸化物〔酸化スズ、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化インジウム、又はこれらの複合酸化物〕、ケイ素酸化物（一酸化ケイ素、二酸化ケイ素等）等が好ましい。無機質層は、透明であってもよい。無機質層の厚みは、100～3000オングストローム、好ましくは200～2000オングストローム、さらに好ましくは300～1500オングストローム程度である。

【0064】無機質層を形成した基材フィルムの塗布層の厚みは、0.1～20μm、好ましくは0.3～10μm、さらに好ましくは0.5～5μm程度である。ポリウレタン樹脂は、無機質層をクラックなどから保護する機能を有すると共に、無機質層と複合することにより、更にガスバリア性が向上する。塗布層は、基材フィルムの上に形成してもよいが、無機質層の保護の点から、無機質層の上に形成するのが好ましい。

【0065】複合フィルムは、基材フィルム層と、少なくともポリウレタン樹脂を含む層とを有していればよく、特に限定されない。複合フィルムは、例えば、共押出法やコーティング法等によって得ることができる。例えば、コーティング法では、ポリウレタン樹脂溶液又はポリウレタン樹脂の水性分散体を基材フィルムに常法により塗布し、塗布したフィルムを50°C以上、好ましくは70°C以上で、5秒～10分間、好ましくは10秒～5分間加熱することによって、複合フィルムが得られる。また、必要であれば、ポリウレタン樹脂層と基材フィルム層との間に接着層を設けてもよい。

【0066】複合フィルムにおいて、ポリウレタン樹脂層は、例えば、複合フィルムの表面層を構成するためのオーバーコート剤や、基材フィルム層と樹脂層との間や複数の樹脂層の間に介在するアンカーコート剤としてコーティングしてもよいし、ポリウレタン樹脂自身が接着力を有する場合は接着剤としてコーティングしてもよい。

【0067】

【発明の効果】本発明によれば、環境を汚染する塩素系化合物を使用せずに、ガスバリア性の極めて高いポリウレタン樹脂、特に、高湿度下においてもガスバリア性が良好なポリウレタン樹脂及びポリウレタン樹脂を含むフィルムが得られる。また、耐水性及び耐薬品性等に優れ、かつ基材フィルムとの密着性も優れるため、各種包装材料や成形材料等の種々の分野に利用することができる。

【0068】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0069】（製造例1）ジメチルスルホキシド250g、1,3-キシリレンジイソシアネート168.5

g、1,4-ブタンジオール81.5gを混合し、窒素雰囲気下で80°Cに加熱し、攪拌しながら反応させた。赤外吸収スペクトルによりイソシアネート基に起因する吸収が消失したことを確認した後、このウレタン樹脂溶液を酢酸エチル中に投入し、沈殿物を濾別し、酢酸エチルでよく洗浄した後、減圧乾燥した。生成した樹脂の収率は98%で、ウレタン基濃度は42重量%、数平均分子量は27650であった。このポリウレタン樹脂粉末を温度200°C、圧力4.9×10⁶Paで熱溶融成形し、厚さ50μmのフィルム1を得た。なお、このポリウレタン樹脂の粉末を、いったん溶融して（200°Cまで昇温）ゆっくり冷却した試料を、走査型示差熱分析計（DSC）を用いて、10°C/分の昇温条件で測定すると、ガラス転移点が136°Cで、結晶融解ピークが163°Cに確認された。

【0070】（製造例2）N,N-ジメチルホルムアミド250g、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート199.9g、エチレンギリコール50.1gを混合し、窒素雰囲気下で80°Cに加熱し、攪拌しながら反応させた。赤外吸収スペクトルによりイソシアネート基に起因する吸収が消失したことを確認した後、このウレタン樹脂溶液を酢酸エチル中に投入し、沈殿物を濾別し、酢酸エチルでよく洗浄した後、減圧乾燥した。生成した樹脂の収率は97%で、ウレタン基濃度は38重量%、数平均分子量は30950であった。また、このポリウレタン樹脂のガラス転移点を走査型示差熱分析計（DSC）を用いて、測定したところ142°Cであった。このポリウレタン樹脂粉末を温度210°C、圧力4.9×10⁶Paで熱溶融成形し、厚さ50μmのフィルム2を得た。

【0071】（製造例3）N,N-ジメチルホルムアミド250g、2,4-トリエンジイソシアネート154.7g、ジエチレンギリコール95.3gを混合し、窒素雰囲気下で80°Cに加熱し、攪拌しながら反応させた。赤外吸収スペクトルによりイソシアネート基に起因する吸収が消失したことを確認した後、ウレタン樹脂溶液を酢酸エチル中に投入し、沈殿物を濾別し、酢酸エチルでよく洗浄した後、減圧乾燥した。生成した樹脂の収率は97%で、ウレタン基濃度は42重量%、数平均分子量は27870であった。また、このポリウレタン樹脂のガラス転移点を走査型示差熱分析計（DSC）を用いて、測定したところ110°Cであった。このポリウレタン樹脂粉末を温度190°C、圧力4.9×10⁶Paで熱溶融成形し、厚さ50μmのフィルム3を得た。

【0072】（製造例4）テトラヒドロフラン350g、2,4-トリエンジイソシアネート91.1g、1,6-ヘキサンジオール58.9gを混合し、攪拌しながら、窒素雰囲気下で60°Cで8時間反応させた。得られたポリウレタン樹脂のウレタン基濃度は40重量%、数平均分子量は6020であった。ポリウレタン樹

脂溶液を厚さ20μmの二軸延伸ポリプロピレンフィルムに塗布し、100°Cで20秒間乾燥し、厚さ25μmの積層フィルム4を得た。なお、前記ポリウレタン樹脂溶液を風乾し、更に減圧にて完全に溶媒を除去して、ポリウレタン樹脂のガラス転移点を走査型示差熱分析計(DSC)を用いて、測定したところ102°Cであった。

【0073】(製造例5)メチルエチルケトン350g、2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートとの混合物[前者/後者=80/20(重量比)]91.1g、3-メチル-1,5-ベンタンジオール58.9gを混合し、攪拌しながら、窒素雰囲気下で75°Cで10時間反応させた。得られたポリウレタン樹脂のウレタン基濃度は40重量%、数平均分子量は6020であった。ポリウレタン樹脂溶液を厚さ20μmの二軸延伸ポリプロピレンフィルムに塗布し、100°Cで20秒間乾燥し、厚さ25μmの積層フィルム5を得た。なお、前記ポリウレタン樹脂溶液を風乾し、更に減圧にて完全に溶媒を除去して、ポリウレタン樹脂のガラス転移点を走査型示差熱分析計(DSC)を用いて、測定したところ102°Cであった。

【0074】(製造例6)メチルエチルケトン200g、トルエン150g、イソホロンジイソシアネート118.5g、エチレングリコール31.5gを混合し、攪拌しながら、窒素雰囲気下で75°Cで12時間反応させた。得られたポリウレタン樹脂のウレタン基濃度は42重量%、数平均分子量は5910であった。ポリウレタン樹脂溶液を厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタートフィルムに塗布し、150°Cで20秒間乾燥し、厚さ20μmの積層フィルム6を得た。なお、前記ポリウレタン樹脂溶液を風乾し、更に減圧にて完全に溶媒を除去して、ポリウレタン樹脂のガラス転移点を走査型示差熱分析計(DSC)を用いて、測定したところ122°Cであった。

【0075】(製造例7)1,3-キシリレンジイソシアネート188.2g、トリエチレングリコール75.1gを混合し、攪拌しながら、窒素雰囲気下で80°Cで2時間反応させた。得られたプレポリマー210g、3重量%ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA210)水溶液490gを用いて、転相法により乳化させた。次いで、この乳化液にテトラメチレンジアミン(1,4-ジアミノブタン)31.7gを徐々に添加し、鎖伸長反応を行い、ポリウレタン樹脂の水分散体を得た。このポリウレタン樹脂のウレタン基濃度及び尿素基濃度の合計は38重量%、数平均分子量は26770であった。ポリウレタン樹脂の水分散体を厚さ20μmの二軸延伸ポリプロピレンフィルムに塗布し、120°Cで20秒間乾燥し、厚さ25μmの積層フィルム7を得た。なお、前記ポリウレタン樹脂の水分散体を風乾し、更に減圧にて完全に水分を除去して、ポリウレタン樹脂

のガラス転移点を走査型示差熱分析計(DSC)を用いて、測定したところ132°Cであった。

【0076】(製造例8)水添XD1(1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン)341.1g、ジメチロールプロピオン酸58.9g、エチレングリコール54.4g及び溶剤としてアセトニトリル210gを混合し、窒素雰囲気下で70°Cで3時間反応させた。次いで、このカルボン酸基含有ポリウレタンプレポリマー溶液を50°Cで、トリエチルアミン35.5gにて中和させた。このポリウレタンプレポリマー溶液300gを、660gの水にホモディスパーにより分散させ、エチレングリコール10.2gで鎖伸長反応を行い、アセトニトリルを留去することにより、固形分25重量%のポリウレタン樹脂の水分散体を得た。このポリウレタン樹脂のウレタン基濃度及び尿素基濃度の合計は42.9重量%、数平均分子量は68000であった。このポリウレタン樹脂の水分散体を厚さ20μmの二軸延伸ポリプロピレンフィルムに塗布し、120°Cで20秒間乾燥し、厚さ25μmの積層フィルム8を得た。なお、前記ポリウレタン樹脂の水分散体を風乾し、更に減圧にて完全に水分を除去して、ポリウレタン樹脂のガラス転移点を走査型示差熱分析計(DSC)を用いて、測定したところ121°Cであった。

【0077】(製造例9)水添XD1(1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン)439.1g、ジメチロールプロピオン酸35.4g、エチレングリコール61.5g及び溶剤としてアセトニトリル140gを混合し、窒素雰囲気下で70°Cで3時間反応させた。次いで、このカルボン酸基含有ポリウレタンプレポリマー溶液を50°Cで、トリエチルアミン24.0gにて中和させた。このポリウレタンプレポリマー溶液267.9gを、750gの水にホモディスパーにより分散させ、2-[$(2\text{-アミノエチル})\text{アミノ}]$ エタノール35.7gで鎖伸長反応を行い、アセトニトリルを留去することにより、固形分25重量%のポリウレタン樹脂の水分散体を得た。このポリウレタン樹脂のウレタン基濃度及び尿素基濃度の合計は41.1重量%、数平均分子量は72000であった。このポリウレタン樹脂の水分散体を厚さ20μmの二軸延伸ポリプロピレンフィルムに塗布し、120°Cで20秒間乾燥し、厚さ25μmの積層フィルム9を得た。なお、前記ポリウレタン樹脂の水分散体を風乾し、更に減圧にて完全に水分を除去して、ポリウレタン樹脂のガラス転移点を走査型示差熱分析計(DSC)を用いて、測定したところ121°Cであった。

【0078】(製造例10)製造例9で得られたポリウレタン樹脂の水分散体500gに3-[$N-(2\text{-アミノエチル})\text{アミノ}]$ プロピルメチルジメトキシシラン(信越化学(株)製、KBM-602)6gを添加した50塗布剤を厚さ20μmの二軸延伸ポリプロピレンフィル

ムに塗布し、120°Cで20秒間乾燥し、厚さ25μmの積層フィルム10を得た。

【0079】(製造例11)水添XDI(1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン)399.7g、ジメチロールプロピオン酸35.3g、ジエチレングリコール93.5g及び溶剤としてアセトニトリル97.5gを混合し、窒素雰囲気下で70°Cで3時間反応させた。次いで、このカルボン酸基含有ポリウレタンプレポリマー溶液を50°Cで、トリエチルアミン24.0gにて中和させた。このポリウレタンプレポリマー溶液274.1gを、937.5gの水にホモディスパーにより分散させ、次いで無機層状化合物モンモリロナイト62.5gを分散させた。この無機層状化合物を含有するポリウレタンプレポリマー分散体をヒドラジン-水和物17.0gで鎖伸長反応を行い、アセトニトリルを留去することにより、固体分25重量%のポリウレタン樹脂の分散体を得た。このポリウレタン樹脂のウレタン基濃度及び尿素基濃度の合計は42.3重量%、数平均分子量は75000であった。このポリウレタン樹脂の分散体を厚さ20μmの二軸延伸ポリプロピレンフィルムに塗布し、120°Cで20秒間乾燥し、厚さ25μmの積層フィルム11を得た。なお、前記ポリウレタン樹脂の分散体を風乾し、更に減圧にて完全に水分を*

*除去して、ポリウレタン樹脂のガラス転移点を走査型示差熱分析計(DSC)を用いて、測定したところ125°Cであった。

【0080】(製造例12)製造例9で得られたポリウレタン樹脂の分散体をアルミナ透明蒸着ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ12μm)に塗布し、130°Cで30秒間乾燥し、厚さ13μmの積層フィルム12を得た。

【0081】(実施例)上記フィルム1~12のガスパリア性を酸素透過度測定装置(モダンコントロール社製、MOCON OXTRAN 10/50A)を用い、20°Cで、50%RH、90%RH雰囲気下の条件で測定を行った。結果を表1に示す。フィルム1~11の酸素透過度はポリウレタンフィルムを25μmの厚みに換算した値で、フィルム12の酸素透過度は積層フィルムそのものの値である。なお、比較品として、厚さ20μmの二軸延伸ポリプロピレンフィルム(OPP)と厚さ12μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(OPE-T)についても同様の測定を行ったので、その結果も表1に示す。

【0082】

【表1】

		酸素透過度(50%RH)	酸素透過度(90%RH)
		(ml/m ² · atm·day)	(ml/m ² · atm·day)
実施例	フィルム1	2.4	2.6
	フィルム2	3.3	3.7
	フィルム3	3.9	4.9
	積層フィルム4	28.0	32.2
	積層フィルム5	20.5	23.5
	積層フィルム6	12.7	14.2
	積層フィルム7	7.9	8.3
	積層フィルム8	10.0	12.0
	積層フィルム9	4.5	6.7
	積層フィルム10	3.8	5.7
	積層フィルム11	4.0	4.9
	積層フィルム12	0.5	0.9
比較例	OPP	1700	1800
	OPE-T	120	150

フロントページの続き

(51)Int.Cl.7

C08L 75/04

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C08L 75/04